

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-313180

(43)Date of publication of application : 08.11.1994

(51)Int.Cl. C10N105/54
C09K 5/04
C10M105/72
// C10N 30:00
C10N 30:06
C10N 30:12
C10N 40:30

(21)Application number : 05-191468

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.1993

(72)Inventor : SANECHIKA KENICHI
IKEDA MASANORI

(30)Priority

Priority number : 04208285
05 41156

Priority date : 04.08.1992
02.03.1993

Priority country : JP
JP

(54) LUBRICANT COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refrigerator oil compsn. which has a good compatibility with a fluoroalkane refrigerant in a wide temp. range from a low- to a high- temp. region and very stable, good lubricating characteristics and hence is very useful as a lubricant of a refrigerating system.

CONSTITUTION: This refrigerator oil compsn. of a refrigerator uses a fluoroalkane refrigerant contains a fluorine-contg. arom. compd. of the general formula: R(XRf)n [wherein X is O or S; R is an n-valent 6-60C arom. group; (n) is an integer of 1-4; and Rf is an optionally partially subst. fluorocarbon group provided that the number of carbon atoms of Rf is 1-25 and that the ratio of the number of fluorine atoms to that of carbon atoms is 0.6 or higher] and an additive comprising a load carrying additive and/or an anticorrosive agent in an amt. of 0.01-25wt.% of the compd.

4/5

(19)日本国特許庁(J P)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-313180

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl. ⁸ C 1 0 M 105/54 C 0 9 K 5/04 C 1 0 M 105/72 # C 1 0 N 30:00 30:06	識別記号 9159-4H	庁内整理番号 8217-4H	F I	技術表示箇所
--	-----------------	-------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 57 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-191468	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成5年(1993)8月2日	(72)発明者	実近 健一 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-208285	(72)発明者	池田 正紀 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(32)優先日	平4(1992)8月4日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平5-41156		
(32)優先日	平5(1993)3月2日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 冷凍機用潤滑剤組成物

(57)【要約】

【構成】 一般式【1】の含フッ素芳香族化合物と耐荷重添加剤、腐食防止剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有し、該添加剤の含有量が一般式【1】の含フッ素芳香族化合物に対し0.01～25重量%であることを特徴とするフッ化アルカン系冷媒を用いる冷凍機用の冷凍機油組成物。

$R(XRf)_n$ 【1】

【但し、XはOまたはS原子。RはC数6～60個のn個の芳香族基。nは1～4の整数。Rfは、フルオロカーボン基、またはその部分置換体を表し、Rf中の炭素原子の数は1～25の範囲であり、かつ、Rf中のフッ素原子の数/炭素原子の数の比は0.6以上である。】

【効果】 この冷凍機油組成物は、フッ化アルカン系冷媒と低温域から高温域まで幅広い温度範囲で良好な相溶性を示し、かつ非常に安定で、良好な潤滑特性を示すので、冷凍システム用潤滑油として極めて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物と耐荷重添加剤、腐食防止剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有し、該添加剤の含有量が一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物に対し0.01〜25重量%であることを特徴とするフッ化アルカン系冷媒を用いる冷凍機用の冷凍機油組成物。

$R(XRf)_n$ 〔1〕

〔但し、XはOまたはS原子である。Rは炭素数6〜60個のn個の芳香族基を示す。nは1〜4の整数を表す。Rfは、フルオロカーボン基、またはその部分置換体を表し、Rf中の炭素原子の数は1〜25の範囲であり、かつ、Rf中のフッ素原子の数/炭素原子の数の比は0.6以上である。なお、nが2以上の場合には、一般式〔1〕で表される化合物は複数の種類のXRf基より構成されていても良い。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフッ化アルカン系冷媒に適した冷凍機油組成物に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、環境保護の問題からCFC-12（1, 1-ジクロロ-1, 1-ジフルオロエタン）やHCFC-22（クロロジフルオロエタン）等の塩素原子含有冷媒の代替品として有望なフッ化アルカン、好ましくはハイドロフルオロエタン等のハイドロフルオロアルカン、さらに好ましくはHFC-134a（1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン）を冷媒として使用する冷凍システムに適したフッ化アルカン系冷媒との相溶性に優れた冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、主にCFC-12がカーエアコン用や冷蔵庫用の冷凍機の冷媒として、また、HCFC-22がルームエアコン用の冷凍機の冷媒として使用されているが、オゾン層保護の立場から、CFC-12やHCFC-22等の塩素含有冷媒に代替しうる冷媒の開発が望まれている。

【0003】代替冷媒としては、炭素数5以下の低級フッ化アルカンが有望であるが、その中でも炭素数1〜4のハイドロフルオロアルカンが好ましい。特に、ハイドロフルオロエタンが好ましい。その中でも、HFC-134aは、冷媒としてCFC-12に近い物性を持っており、装置面での最小限の変更でCFC-12の代替品として使用することができるので特に有望である。また、HFC-134aの異性体であるHFC-134（1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン）、HFC-152a（1, 1-ジフルオロエタン）、HCFC-22の代替候補であるHFC-32（ジフルオロメタン）、HFC-125（ペンタフルオロエタン）、やHFC-143a（1, 1, 1-トリフルオロエタン）等のフッ化アルカンも同様に使用可能と考えられる。

【0004】CFC-12を使用する冷凍システムでは、コンプレッサー用の潤滑油として鉱油が使用されている。CFC-12は塩素原子を含むため高い親油性を有し、鉱油と広い温度範囲で相溶性を示すので、冷媒が蒸発と凝縮を繰り返す冷凍システムでも冷媒と潤滑油が分離することはない。しかし、HFC-134aに代表される各種フッ化アルカン系冷媒は塩素原子を含まないため鉱油と十分な相溶性がなく、潤滑油として鉱油を使用すると、例えば、コンプレッサーで冷媒により潤滑油が置換されてしまい、潤滑が不十分になったり、熱交換器の内壁に潤滑油が付着して熱交換率が悪くなったりと、数々の重大な問題が発生する。

【0005】HFC-134a等のフッ化アルカン系冷媒として用いる冷凍機用の潤滑油としては、少なくとも0℃以下〜50℃以上の範囲、好ましくは−20℃以下〜70℃以上の範囲、特に好ましくは−40℃以下〜90℃以上の範囲、あるいは、更にそれより広い温度範囲でHFC-134a等のフッ化アルカンと相溶性を示す必要がある。

【0006】これまでにHFC-134aと共に用いるためHFC-134aと相溶性の良好な潤滑油として、各種のポリアルキレングリコール系化合物やポリエステル系化合物が提案されている。例えば、米国特許第4, 755, 316号明細書に開示されている、2つ以上の水酸基を有するポリアルキレングリコール（特に、ポリオキシプロピレングリコール）は、相溶性を示す温度範囲が広いとされている。しかしながら、その相溶性を示す温度範囲は、潤滑油としてはまだ十分とは言えず、特に、高温領域での相溶性の改良が必要である。

【0007】また、ポリオキシアルキレングリコールは、潤滑油使用条件下での潤滑性が不十分であるし、また、更に吸湿性が大きいため、水分の凍結、金属の腐食、体積固有抵抗の低下（冷蔵庫等の密閉型冷凍機で問題となる）等の問題が起り易く、実用的に優れた冷凍システム用潤滑油とは言えない。また、特開平3-128991号公報、特開平3-179091号公報等に開示されているポリエステル系化合物もHFC-134aとの相溶性に優れているとされているが、エステル基を含有するため吸湿性が高く、また、加水分解等の分解を起こし易く、耐久性に問題がある。

【0008】以上のようなポリアルキレングリコールやポリエステル系オイル以外で、HFC-134aのようなフッ化アルカンとの親和性が期待されるオイルとしてフッ素原子含有オイルが考えられる。フッ素原子含有オイルに関する公知文献として以下のような特許が出願されている。

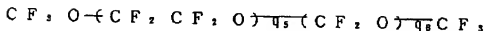
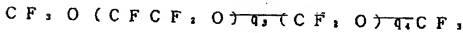
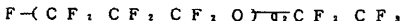
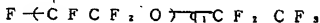
【0009】特開昭60-9684号公報には、ヒートポンプ等に使用されるフルオロカーボン系作動媒体（working medium）において、フッ素化シリコン、ポリフルオロポリエーテル等のフッ素系潤滑油を使用する

と、フルオロカーボン系作動媒体の耐熱性が向上することが開示されている。この特許には、潤滑油と作動媒体として使用されるフッ化アルカンとの相溶性については何の記載もされていない。

【0010】また、特開平1-118598号公報には、パーフルオロポリエーテルやフッ素化シリコン等のフッ素化合物をフルオロカーボン系冷凍機潤滑剤として使用することが開示されているが、これらのフッ素化合物とフッ化アルカンの室温付近以下の低温領域での相溶性に関しては全く議論されていない。また、パーフル

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、



(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5 および

q_6 は正の整数である。)

【0013】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、

特開昭60-96684号公報、特開平1-118598号公報の実施例に挙げられているパーフルオロポリエーテル（日本モンテジソン（株）製Fomblin Y-06, Y-25, Y-45）を含む下記のような各種構造のパーフルオロポリエーテルとHFC-134a、HFC-134、及びHFC-152a等のフッ化アルカンとの相溶性を調べたところ、室温付近以上の高温領域では相溶性を示す場合もあるが、特に分子量の低いもの以外は、いずれの場合も、0℃以下の低温領域での相溶性は不十分であり、HFC-134a、HFC-134、及びHFC-152a等のフッ化アルカンを冷凍として用いる冷凍機用の潤滑油としては適さないことが分かった。

【0012】

【化1】

低温領域から高温領域まで幅広い温度範囲でHFC-134a等のフッ化アルカンと良好な相溶性を示し、かつ

潤滑特性、低吸湿性、耐久性等の冷凍機用潤滑油としての要求特性を満足するフッ素原子含有物質を開発すべく鋭意検討した。

【0014】その結果、一般式〔1〕で表される構造を有する含フッ素芳香族化合物と耐荷重添加剤、腐食防止剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有する冷凍機油組成物が、HFC-134a等のフッ化アルカンとの相溶性が良好で、かつ潤滑特性、低吸湿性、耐久性等に優れており、HFC-134a等のフッ化アルカンを含有する冷媒を使用する冷凍システムの潤滑油として適していることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

【0015】従って、本発明の一つの目的は、CFC-12やHFC-22等の塩素原子含有冷媒の代替品として有望な冷媒であるHFC-134aなどのフッ化アルカンと低温領域から高温領域まで幅広い温度で良好な相溶性を示し、かつ冷凍システム用潤滑油として適した特性を示す新規な冷凍システム用冷凍機油組成物を提供することにある。

【0016】また、本発明の他の一つの目的は、上記の冷凍システム用冷凍機油組成物とフッ化アルカン系冷媒を含有してなる冷媒組成物を提供することにある。また、本発明の他の一つの目的は、上記の冷凍システムにおいて用いるフッ化アルカン系冷媒に潤滑性能を付与するために、含フッ素芳香族化合物および該含フッ素芳香族化合物を含む潤滑油組成物を潤滑油として用いる方法を提供することにある。

【0017】すなわち、本発明は：一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物と耐荷重添加剤、腐食防止剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有し、該添加剤の含有量が一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物に対し0.01～2.5重量%であることを特徴とするフッ化アルカン系冷媒を用いる冷凍機用の冷凍機油組成物

$R(XRf)_n$ 〔1〕

〔但し、XはOまたはS原子である。Rは炭素数6～60個のn個の芳香族基を示す。nは1～4の整数を表

す。Rfは、フルオロカーボン基、またはその部分置換体を表し、Rf中の炭素原子の数は1～25の範囲であり、かつ、Rf中のフッ素原子の数/炭素原子の数の比は0.6以上である。なお、nが2以上の場合には、一般式〔1〕で表される化合物は複数の種類のXRf基より構成されていても良い。〕に関するものである。

【0018】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明に使用される一般式〔1〕中のRは炭素数6～60個、好ましくは6～40個、さらに好ましくは6～30個のn個の芳香族基を示す。また、原料の入手の容易さや合成のし易さを考慮すると、Rは炭素数6～20個のものが特に好ましい。nは1～4の整数を表す。

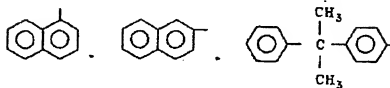
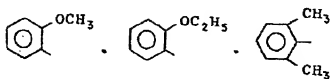
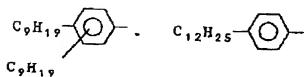
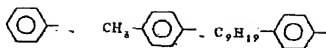
【0019】当該芳香族基とは、芳香族環を含有する基を意味し、当該芳香族基中には、炭素数50以下、好ましくは20以下、更に好ましくは10以下で芳香族環以外の置換基、連結基を含んでいても良い。但し、当該芳香族基中の芳香族環の炭素原子の芳香族基全体の炭素原子の数に対する割合は、0.1以上、好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.5以上である。

【0020】その置換基、連結基の例としては、例えば、アルキル基、アルキレン基、脂環式炭化水素基等の飽和炭化水素基、アリル基等の不飽和炭化水素基、2-クロロエチル基等のハロゲン化炭化水素基、塩素やフッ素等のハロゲン原子、水酸基、チオール基、アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボキシ基、カルボキシレート基、アミノ基、チオカルバメート基、アミド基、イミド基、ビリジン基、ピリミジン基、ピペリジン基、トリアジン基、ホスフィン基、ベンゾイミダゾール基、亜リン酸エステル基、トリアゾール基、テトラゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基等の各種の含酸素、含窒素、含リン原子、含イオウ原子の極性基等が挙げられる。

【0021】Rの具体例としては、例えば、以下の様なものが挙げられる。

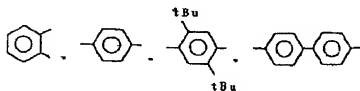
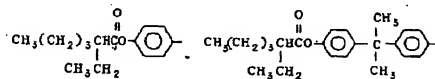
【0022】R2；

〔化2〕



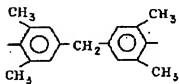
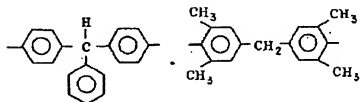
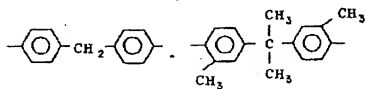
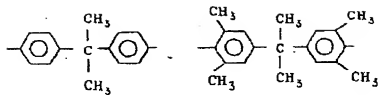
[0023] R3:

[化3]



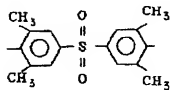
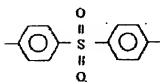
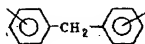
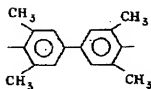
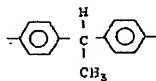
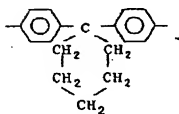
[0024] R4:

[化4]



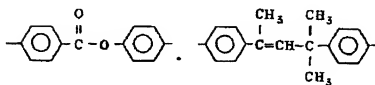
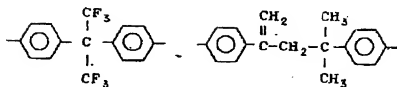
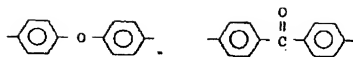
[0025] R5:

【化5】



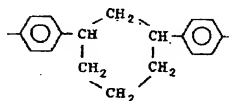
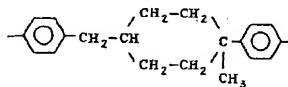
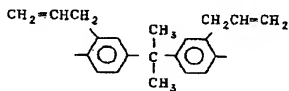
[0026] R6:

【化6】



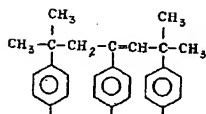
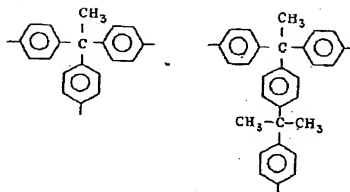
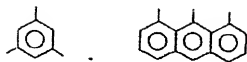
【0027】R7:

20 【化7】

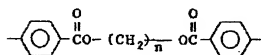
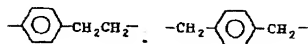
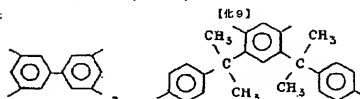


【0028】R8:

【化8】

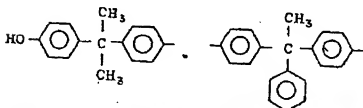
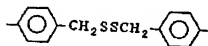
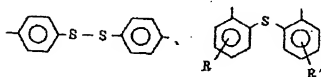
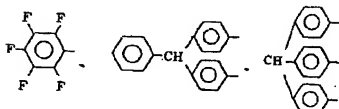
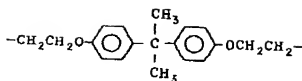


[0029] R9:



[0030] R10:

[化10]



【0031】以上、一般式【1】におけるRとして使用できる各種の芳香族環含有基の例を示したが、これらの中でも、芳香族環が直接 ---X R f に連結する構造のRの場合に、特に安定性に優れた一般式【1】の化合物が容易に合成できるので特に好ましい。一般式【1】におけるXはO又はS原子である。XがOの場合、1) 安価な合成原料を使用して、かつ高収率で経済的に含フッ素芳香族化合物が合成できる。2) 含フッ素芳香族エーテル化合物が極めて高い安定性を有する等の理由より好ましい。

【0032】一般式【1】におけるnの値は、Rの価数に依存するものであり、合成の容易さ、適当な粘度範囲をとること等の理由により、通常は1、2、3、4から選ばれる整数、好ましくは2から選ばれる整数である。また、一般式【1】においてnが2以上である場合には、一般式【1】の物質は、複数のR fで構成されていても良い。

【0033】一般式【1】において、R fはフルオロカ

一ポン基、またはその部分置換体を表す。当該フルオロカーボン基とは、各種炭化水素基の水素原子の一部あるいはすべてがフッ素原子で置換された構造の置換基を意味している。その例としては、例えば飽和構造を有するフルオロアルキル基、不飽和構造を有するフルオロアルケニル基、芳香族核を有するフルオロアリール基、あるいはフルオロアラールキル基等が挙げられるが、特にフルオロアルキル基及びフルオロアルケニル基は合成が容易で有用である。

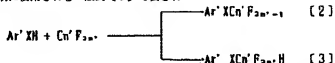
【0034】また、R fとしては、上記フルオロカーボン基のフッ素原子又は水素原子の一部が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、水酸基、エーテル基、アミノ基、ニトリル基、あるいはエステル基、アミド基、アシル基、カルボキシル基等のカルボニル含有基など、冷凍機油の使用条件下で安定な各種置換基で置換されたものでもよい。主鎖の一部がエーテル構造をとるものでもよい。

【0035】なお、上記フルオロカーボン基の置換基の中では、特にフルオロクロロアルキル基が合成が容易で

且つ良好な潤滑特性を示すので好ましい。R f 中のフッ素原子の数/炭素原子の数の比は、通常は0.6以上、好ましくは1以上、特に好ましくは1.5以上のものが使用される。R f 中のフッ素原子の数/炭素原子の数の比が低すぎる場合には、フッ化アルカンとの相溶性が低くなり、また、安定性も低下する傾向にあるので好ましくない。

【0036】R f の炭素数としては、通常は1~25の範囲が、望ましくは1~10の範囲が、特に望ましくは1~3の範囲が使用される。R f 中の炭素数が2より多くなると、原料の入手あるいは合成が困難となるし、また合成、精製が複雑になったり、粘度が高くなりすぎると言う問題も起こるので好ましくない。

【0037】本発明に使用される一般式【1】で表され



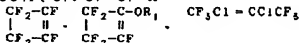
(ここで、Ar' は一価の芳香族基を表し、XはO又はS原子を表す。また、

n' は2~20の整数を表す)

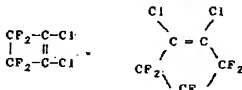
【0040】以下に、フェノール類と含フッ素オレフィンの反応例を示す。例えば、Advance in Fluorine Chemistry, 4, 50 (1965) には、下記のような多様な含フッ素オレフィンとフェノール類、又は、アルコール類又はチオフェノール類とのイオン反応による【2】、

【3】式と類似の反応例が示されている。

【0041】 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}$ 30



(R₁: アルキル基)



【0043】 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCClFCF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{CF}=\text{CF}_2$ 。

Journal of American Chemical Society, 73, 5831

る物質は、多様な方法で合成することが出来る。以下に、一般式【1】において、n=1の場合の合成例を示すが、n=2, 3, 4の場合も同様の方法によって合成される。

(1) フェノール類又はチオフェノール類と含フッ素オレフィンとの反応。

【0038】フェノール類又はチオフェノール類と含フッ素オレフィンとの反応による含フッ素芳香族化合物の合成については、数多くの反応例が知られている。その代表的な反応例を、パーフルオロオレフィンの場合の例に取って示すと、以下のような反応が挙げられる。

【0039】

【化11】

2, $\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、R11:

【0042】

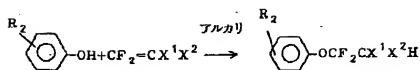
【化12】

(1951)

式【4】の反応式:

【0044】

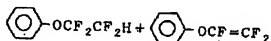
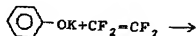
【化13】



〔4〕

〔ここで、 $\text{R}_2 = \text{H}$ 、アルキル基、 X^1 、 $\text{X}^2 = \text{F}$ 、 Cl 、 H 〕【0045】 142nd, Meeting, American Chemical Society,
Atlantic City, N. J., Sept, 1962 Abs, P190【0046】
【化14】

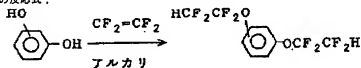
式〔5〕の反応式：



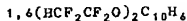
〔5〕

【0047】 Journal of American Chemical Society,
82, 5116 (1960)【0048】
【化15】

式〔6〕、〔7〕の反応式：



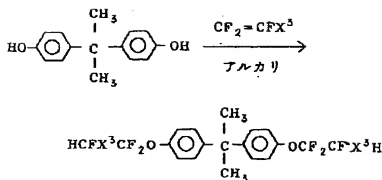
〔6〕



〔7〕

【0049】 式〔8〕の反応式：
【0050】

【化16】



〔8〕

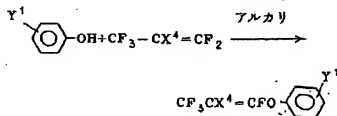
【0051】 $[\text{X}^3 = -\text{Cl}, \text{F}]$

【0052】

日本学会誌, 1975, 311

【化17】

式〔9〕の反応式:



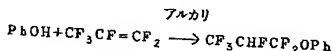
〔9〕

〔 $\text{Y}^1 = \text{H}, -\text{OMe}, -\text{NO}_2, \text{X}^4 = \text{F}, \text{CF}_3$ 〕

【0053】式〔10〕の反応式:

30 【化18】

【0054】



〔10〕

【0055】又、さらに、一般式〔11〕で表されるヘキサフルオロプロペン (HFP) のオリゴマー、一般式〔12〕で表されるテトラフルオロエチレン (TFE) のオリゴマー、あるいはクロロトリフルオロエチレンのオリゴマー等で代表される各種含フッ素オレフィンから誘導される不飽和結合含有オリゴマーも、〔2〕、

〔3〕式のような合成反応の原料として使用する事ができる。

【0056】

 $\text{C}_{2m}\text{F}_{4m}$

〔11〕

〔 m : 2以上の整数、好ましくは2~6の整数〕 $\text{C}_{2m'}\text{F}_{4m'}$

〔12〕

〔 m' : 2以上の整数、好ましくは2~10の整数〕

このようなオリゴマーの反応例としては、例えば、以下のような例が挙げられる。

【0057】

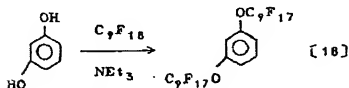
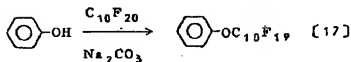
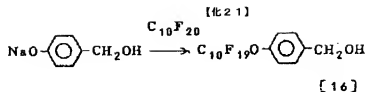
Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 502 (1976)

式〔13〕、〔14〕の反応式:

【0058】

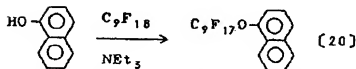
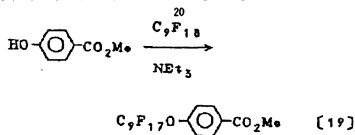
【化19】

【0062】



【0063】式【19】、【20】の反応式：

【0064】

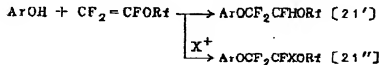


【0065】又、Journal of Fluorine Chemistry 54, 162(1991) には、【21'】、【21''】式のようなフエノール類とパーフルオロビニルエーテルの付加反応が報告されている。

式【21'】、【21''】の反応式：

【0066】

【化23】



【ここで $\text{Rf} = -\text{C}_2\text{F}_7$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$,
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$,
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.】

【0067】又、Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel 50 Khim. Nauk, 1952, 261-71には【21'''】の反応式

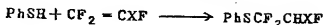
に示されるようなチオフェノールとクロロトリフルオ
エチレン又はテトラフルオロエチレンの付加反応が報告
されている。

式〔21' ' '〕の反応式：

【0068】

【化24】

NaOH or KOH



$\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$

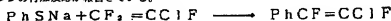
〔21''〕

【0069】又、Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, (8), 3202 10

【0070】

-5には〔21'' '〕式のようなチオフェノールとクロロ
トリフルオロエチレンの付加反応が報告されている。

【化25】



〔21'''〕

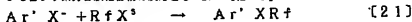
【0071】(2) フェノール類又はチオフェノール類と
飽和フルオロカーボン類との反応

ては、数多くの反応方法が考えられるが、代表的な反応
方法としては例えば以下の反応が挙げられる。

フェノール類又はチオフェノール類と飽和フルオカー
ボン類との反応による含フッ素芳香族化合物の反応とし 20

【0072】

【化26】



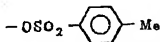
〔ここで、XはO又はS原子を表す。又X[⊕]、X[⊖]はハロゲン原子、

-OSO₂Me、-OCOCF₃、

【0073】R12；

【0074】

【化27】



置換基を表す。Ar' は一価の芳香族基を表す。Rf' は一般式〔1〕中のRfと同じもので、Rf'X⁻のアニオン構造を取り得るものを表す。]

Actual, Chem., 1987, 151

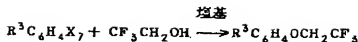
式〔23〕,〔24〕の反応式：

【0076】

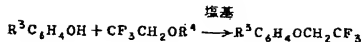
【化28】

【0075】、-OSO₂CF₃、-OSO₂CC

13、-OSO₂Cl等のアニオンとして脱離しやすい



[23]



[24]

〔ここで、 $\text{R}^3 = \text{H}$, 4-Cl, 4-Br, 2-MeO, C, 4-O, N, 2-O, N, 4-CF₃ ;

$\text{X}_7 = \text{F}$, Cl, Br ;

$\text{R}_4 = -\text{SO}_2\text{Me}$, $-\text{COCF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CCl}_3$,
 $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $-\text{P}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 〕

【0077】"Chemistry of Organic Fluorine Compounds" Halsted Press, 2nd Edition, P279には、アルコール類、フェノール類やチオール類の酸素又はイオウ原子部分でのアルキル化(Alkylation at Oxygen or Sulfur)による含フッ素エーテル化合物や含フッ素チオエーテル

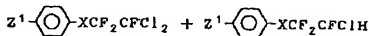
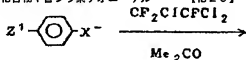
化合物の合成法が数多く示されている。

Jornal of Organic Chemistry, 50, 4047 (1985)

式(25)の反応式:

【0078】

【化29】



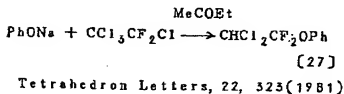
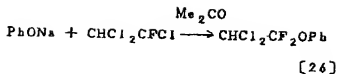
[25]

〔 $\text{Z}^1 = \text{H}$, Me, OMe, Cl ; $\text{X} = \text{O}$, S〕

【0079】Industrial and Engineering Chemistry 40 (0080)
 , 39, 412 (1947)

【化30】

式〔26〕, 〔27〕の反応式:

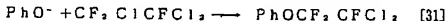
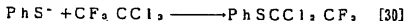


【0081】 Pure and Applied Chemistry, 59, 1015 (1987)

一般式 [29] で示される各種の含フッ素ハロゲン化合物とフェノキサイドの反応が数多く示されている。
[29]

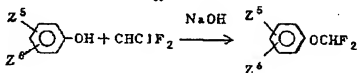
ここで $\text{Z}^2 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ であり、 $\text{Z}^3 = \text{Z}^4 = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3, \text{H}$ である。その例としては、例えば以下の反応が挙げられる。

【0082】
[化31]



【0083】 Journal of Organic Chemistry, 25, 2009 (1960)
式 [32] の反応式;

【0084】
[化32]



[32]

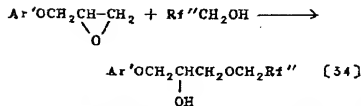
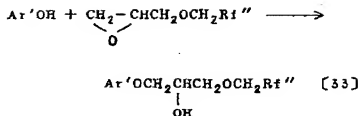
[ここで、 $\text{Z}^5 = \text{Z}^6 = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{NO}_2, \text{CH}_3, \text{Cl}$]

【0085】 その他にも、各種のエーテル結合又はチオエーテル結合を形成する方法を利用して、一般式 [1] の含フッ素芳香族系化合物を合成する事ができる。その例としては、例えば以下のような水酸基とエポキシ基の

反応によるエーテル形成反応が挙げられる。

式 [33]、[34] の反応式;

【0086】
[化33]



【0087】【ここで、Ar' は一価の芳香族基を表し、Rf'' は炭素数1～16のフルオロカーボン基を表す。】さらに、一般式〔1〕で表される物質の前駆体物質に各種方法でフッ素原子を導入する方法も利用できるし、あるいは、これまでに示した各種方法で合成された反応生成物をさらに各種反応で変換して希望の一般式〔1〕で示される物質に誘導してもよい。

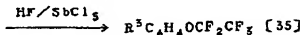
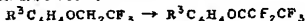
【0088】その例としては、例えば以下の方法が挙げられる。

Actual. Chem., 1987, 151

式(35)の反応式:

【0089】

【化34】



【0090】【ここで、R³ は〔23〕、〔24〕式の R³ と同じ】なお、上記の反応に使用される含フッ素オレフィンや飽和フルオロカーボン等の含フッ素化合物は、各種の公知方法で合成することが出来る。その例としては、例えば、“Advances in Fluorine Chemistry” Butterworth, vol. 3, P181 に示されているハロゲン交換による合成法、“Chemistry of Organic Fluorine Compounds” Halsted Pressに記載されている方法、あるいは特開昭50-117705号公報、特公昭43-11885号公報、特公昭47-22563号公報等に記載されているフルオロオレフィンのオリゴマーの合成法等が挙げられるが、何らこれに限定されるものではない。

【0091】一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化



〔Z⁷ = F, Cl, I, H; L₁ = 1～18の整数; L₂ = 0, 1, 2〕

〔36〕式の化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0093】CF₃ -、CF₃CH₂ -、CF₃CH₂CH₂ -、F - (CF₂)₂ -、F - (CF₂)₃ -、F - (CF₂)₆ -、F - (CF₂)₁₀ -、F - (CF

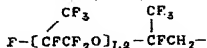
化合物は、多様な方法によって合成することが可能で、これまでに示した反応はその具体例の一部を例示したものである。従って、一般式〔1〕の物質の合成法は、これらの方法に限定されるものではない。また、本発明に使用される冷凍機油は、一般式〔1〕で表される構造をとっていればよく、製造方法によって何ら限定されるものではない。

【0092】以下に、本発明に使用される一般式〔1〕で表される物質中のR¹-fの例を例示するが、ここに示すR¹-fの例は各種方法で合成される一般式〔1〕の物質中のR¹-fの例の一部を例示したものであってこれに限定されるものではない。

・ ・ ・ [36]

2) 2 - CH₂ -、F - (CF₂)₄ - CH₂ -、F - (CF₂)₄ - CH₂CH₂ -、F - (CF₂)₈ - CH₂CH₂ -、I - (CF₂)₄ - CH₂CH₂ -、Cl - (CF₂)₂ -、Cl - (CF₂)₄ -、Cl (CF₂)₃ - CH₂ -、BrCF₂CF₂ -、I - CF₂ -、I - (CF₂)₃ - CH₂ -、H - (C

$F_2) 3 CH_2 -$, $H - (CF_2)_{10} - CH_2 -$, HC [0094]
 $F_2 -$, $HCF_2 CH_2 CH_2 -$, $HCF_2 CH_2 -$, [化35]
 $I - (CF_2)_2 - CH_2 CH_2 -$, R13;

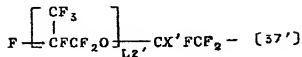


($L_2 = 1 \sim 7$) [37]

【0095】式〔37'〕;

【化36】

【0096】



($L_2' = 1 \sim 7$, $X' = H, Cl, Br$)

【0097】

$F - (CF_2 CF_2 O)_{13} - CF_2 CH_2 -$ ($L_3 = 1 \sim 11$) [38]

$F - (CF_2 CF_2 CF_2 O)_{14} - CF_2 CF_2 CH_2 -$ ($L_4 = 1 \sim 7$)

[39]

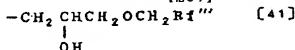
$CF_3 CHF -$, $CH_3 CF_2 -$, $CH_2 FCF_2 -$,
 $CF_2 HCF_2 -$, $CH_2 F -$, $CHF_2 CH_2 -$, C
 $F_3 CC12 -$, $CF_3 CHCl -$, $CF_3 CFC1$
 $-$, $CFC12 CF_2 -$, $CHFC1CF_2 -$, $C_6 F$
 $- CZ^3 Z^4 CFZ^3 Z^4$

$5 -$, $CHCl_2 CF_2 -$, $CH_3 CHFCH_2 -$, C
 $H_2 FCH (CH_3) -$, $CF_3 CHF_2 CF_2 -$, CF
 $3 CF_2 CHF_2 CF_2 -$, $HOCH_2 CF_2 CF_2 CH$
 $2 -$, $CH_2 ClCF_2 -$, $CF_3 CHClCF_2 -$
 [40]

$(Z^3, Z^4 \text{ は一般式〔29〕中の } Z^3, Z^4 \text{ と同じ})$
 式〔41〕;

【0098】

【化37】



【0099】

【化38】

(Rf''' は一般式〔33〕中の Rf'' と同じ)

$-CF_2 CX^1 CX^2 H$

[42]

(X^1, X^2 は一般式〔4〕中の X_1, X_2 と同じ)

$-C_{n'} F_{2n'-1}$

[43]

(n' は一般式〔2〕中の n' と同じ。)

【0100】その例としては、〔44〕、〔45〕式の 基が挙げられる。

$-C_{2m} F_{6m-1}$

[44]

(m は一般式〔11〕中の m と同じ)

$-C_{2m'} F_{4m'-1}$

[45]

(m' は一般式〔12〕中の m' と同じ)

$-C_{n'} F_{2n'} H$

[46]

(n' は一般式〔3〕中の n' と同じ) その例として 50 は、〔47〕、〔48〕式の基が挙げられる。

【0101】



[m]は一般式【1】中のmと同じ]



[m]は一般式【1】中のm'と同じ]一般式【43】～【48】の基の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0102】 $CF_2 = CF-$ 、 $CF_2 = CFCF_2-$ 、 $CF_3CF = CF-$ 、 $CF_3CF_2CF = CF-$ 、 $(CF_3)_2C = CF-$ 、 $C_6F_{11}-$ 、 $C_9F_{17}-$ 、 $C_{15}F_{29}-$ 、 $C_{10}F_{19}-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $C_6F_{12}H-$ 、 $C_9F_{18}H-$ 、 C_4F_8H- 、 $C_{10}F_{20}H-$ 。また、さらに、以下のような基も使用可能である。

【0103】 $CFCF_1 = CF-$ 、 $CFCF_2CF_2CF = CF-$ 、 $CF_3CCF_1 = CF-$ 、 $CCF_2 = CF-$ 、 $CHCF_1 = CF-$ 、 $(CF_3)_2CH-$ 、 $CF_3CFCF_1CF_1-$ 。以上のように、本願に使用される一般式【1】の含フッ素芳香族化合物は各種の方法で製造されるが、さらに、蒸留、抽出、吸着等の処理により精製することが可能である。

【0104】式【1】で表される化合物は、単独で、又は複数の種類を混合して、フッ化アルカンを含有する冷媒を使用した冷凍システム用の潤滑油として有利に使用することができる。さらに、式【1】で表される化合物は、他のオイルと混合して使用することができる。

【0105】式【1】で表される化合物と混合して使用できる他のオイルは、通常はフッ化アルカン系冷媒にある程度溶解性を示すものから選ばれ、例えば、パーフルオロポリエーテルオイル、カルボキシル基、カボキシレート基、アミド基、ケトン基やエステル基等のカルボニル含有基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミド基、エーテル基、ベンゾイミダゾール基、亜リン酸エステル基、ホスフィン基、ニトリル基、ホスフトリアジン基あるいはトリアジン基等の極性置換基を含有するパーフルオロポリエーテルオイル、クロロフルオロカーボン系オイル、ポリアルキレングリコール系オイル、エステル系オイル、フッ素化シリコーンオイル等が挙げられ、これらの中から、一般式【1】の化合物との相溶性や得られる潤滑組成物の粘度あるいは潤滑特性等を考慮して適当な種類のものが選択される。

【0106】式【1】で表される化合物を他のオイルと混合して使用する場合、式【1】で表される化合物の量は、得られる潤滑組成物の冷媒との相溶性や該組成物の粘度等を考慮して選択されるが、通常は、該潤滑油組成物全量に対して少なくとも0.1重量%以上、好ましくは2.5重量%以上、さらに好ましくは5.0重量%以上の範囲が使用される。

【0107】本発明の式【1】で表される化合物を単独で、フッ化アルカンを含有する冷媒を使用した潤滑油として使用する場合には、その粘度としては、通常は4.0

【47】

【48】

℃における動粘度が、2500cstの範囲のもの、好ましくは3000cstの範囲のもの、更に好ましくは500cstの範囲のものが、特に好ましくは100cstの範囲のものが使用される。

【0108】或いは、100℃における動粘度が通常は、0.5～100cst、好ましくは1～50cst、特に好ましくは2～30cstの範囲のものが使用される。粘度があまり低すぎるとコンプレッサ部における十分な潤滑性が得られず、また粘度があまり高すぎると、コンプレッサ部の回転トルクが高くなり好ましくない。

【0109】また、式【1】で表される化合物を複数の種類混合して使用するが、又は他のオイルと混合して使用する場合には、式【1】で表される化合物そのものの粘度としては特に制約はなく、混合系の粘度が上記の式【1】で表される化合物を単独で使用する場合の粘度範囲と同じ範囲に入れば良い。又、さらに、式【1】で表される化合物が固体である場合でも、フッ化アルカン系冷媒と当該物質よりなる冷媒組成物の粘度が、上記各種の動粘度の式【1】で表される化合物よりなる冷媒組成物と同程度ならば使用可能である。

【0110】本発明において、冷凍システムにおける冷媒全量/潤滑油全量の重量比は、通常は99/1～1/99の範囲、好ましくは95/5～1/10の範囲、特に好ましくは90/10～20/80の範囲である。

式【1】で表される化合物は、広範囲な温度範囲でHFC-134a等のフッ化アルカンと良好な相溶性を示す。例えば、パーフルオロポリエーテルとHFC-134aとの相溶性の下限温度は、通常は0℃付近、あるいはそれ以上であるが、式【1】で表される化合物の場合には、HFC-134a等のフッ化アルカンとの相溶性が0℃以下のものが容易に得られ、又、-10℃以下、-20℃以下、-30℃以下、-40℃以下、さらには-78℃以下のものも可能である。

【0111】また、式【1】で表される化合物のHFC-134a等のフッ化アルカンとの相溶性の上限温度は、70℃以上、80℃以上、さらには90℃以上のものが容易に得られる。このように、HFC-134aに代表されるフッ化アルカンと冷媒として用いる冷凍機において、式【1】の化合物またはそれを含有する潤滑組成物を潤滑油として用いると、従来のパーフルオロポリエーテル型潤滑油のHFC-134a等のフッ化アルカンとの相溶性の下限温度が高い欠点と、また、従来の炭化水素系ポリアルキレングリコール系潤滑油のHFC-134a等のフッ化アルカンとの高温での相溶性が低い欠点のいずれをも解決するものである。

【0112】さらに、式【1】の化合物を、銅、又は真鍮、アルミニウム及び炭素鋼のような金属とHFC-134aのようなフッ化アルカンの共存下で加熱する安定性評価試験（いわゆるシールドチューブテスト）にかけた場合、175℃でも、式【1】の化合物及びフッ化アルカンは安定であり、また、金属表面も殆ど変化しないと云った良好な結果を示した。

【0113】また、一般式【1】で表される化合物は吸湿性が極めて低く、吸湿性の大きなポリアルキレングリコールやエステル系オイルのように、水によるオイルの電気特性の低下やHFC-134a等のフッ化アルカンの分解の促進等の問題もない。また、式【1】の含フッ素芳香族化合物の潤滑特性をフッ化アルカンの存在下および不在下で評価したところ、いずれの場合も極圧性（焼き付け荷重）、耐摩耗性、摩擦係数とも極めて良好な性能を示すことが確認された。

【0114】例えば、式【1】で表される含フッ素芳香族化合物の多くは、鉱油のような従来冷媒用冷凍機油、あるいはポリアルキレングリコールやポリエステル系オイル等のHFC-134a用冷凍油の候補オイルよりもはるかに優れた潤滑特性を示した。なお、上記の潤滑特性は、各種の試験機により測定できるが、例えば、ファレックス試験機により極圧性および耐摩耗性が、管田式四球摩擦試験機により極圧性が、また、管田式振り子型摩擦試験機により摩擦係数が測定される。

【0115】本発明の一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物の耐摩耗性、極圧性をさらに改良するために、耐荷重添加剤（油性剤、耐摩耗剤、極圧剤）を配合することができる。油性剤として【“石油製品添加剤”、幸雲房（1979）】には、油性剤とは、金属表面へ吸着する事によって摩擦係数を低下させるもの、耐摩耗剤とは、比較的低荷重において摩耗を防止する効果が大きいもの、さらに、極圧剤とは、金属表面と反応し、高温、高圧下における焼き付き、金属を防止するものと説明されている。但し、一つの添加剤が例えば油性剤としての役割のみならず、耐摩耗剤や極圧剤として、2者、3者の役割を果たす場合も多い事が記載されている。】カルボン酸系では高級脂肪酸類、ヒドロキシアリール脂肪酸類、含カルボン酸多価アルコールエステル類、芳香族カルボン酸等を、アルコール系では高級アルコール類、残

10 ン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペラルゴン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、セロチン酸、ラクセン酸等の直鎖型飽和脂肪酸を、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、イソアラキシン酸等の分岐型飽和脂肪酸を、オレフィン、リノール酸等の不飽和脂肪酸を、また、アルコール系の具体例としては、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、グリセロールモノオレイン酸エステル、グリセロールモノステアリン酸エステル、グリセロールジラウリン酸エステル等を、フェノール類としては、3-ペンタデシルフェノール、4-ヘプタシルフェノール、オクタシルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等やアルキルカテコール類を挙げることができる。

【0116】その他の耐荷重添加剤としては、硫黄系ではチオフェン、ベンゾチオフェン等のチオフェン類、ジ-
20 ードデシルスルフィド、ジベンジルスルフィド等のモノスルフィド類、ジフェニルスルフィド等のジスルフィド類、ポリスルフィド類、スルホン類チオスルフィネート類、硫化油類、チオカーボネート類、チオソール類、メタンスルホン酸エステル類、n-ドデシルチオ酢酸等のチオ酢酸類、n-オクタデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類等を、ハロゲン系では塩化パラフィン、三フッ化塩化エチレン（CTFE）オリゴマー等のクロロフルオロカーボン類等の塩素化炭化水素類、塩素化カルボン酸誘導体等の塩素系添加剤、フッ素化脂肪酸アルコール類、フッ素化脂肪酸カルボン酸類、フッ素化脂肪酸カルボン酸エステル類、パーフルオロポリエーテルカルボン酸エステル類、パーフルオロポリエーテルカルボン酸エステル類、パーフルオロポリエーテルアジゲン類やパーフルオロポリエーテルトリアジゲン等の極性基含有フッ素化合物、フッ化黒鉛、フッ化エチレンオリゴマー類等のフッ素系の添加剤、臭化アルカン、臭化アルケン、臭化アルキン等の臭素系の添加剤、ヨウ素炭化水素類等のヨウ素系の添加剤を挙げることができる。リン系ではリン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類、ハロゲン化リン酸エステル類等のリン酸エステル系、亜リン酸モノエステル類、亜リン酸ジエステル類、亜リン酸トリエステル類、ハロゲン化亜リン酸エステル類等の亜リン酸エステル系、第三級ホスフィン系、第三級ホスフィンオキシド系、第三級ホスフィンスルフィド系、ホスホン酸エステル系、亜ホスホン酸エステル系、ホスフィン酸エステル系、亜ホスフィン酸エステル系、チオリン酸トリエステル類などのチオリン酸エステル系、チオ亜リン酸エステル系、チオホスホン酸エステル系、チオホスフィン酸エステル系、ホスホアミデート系、酸性リン酸エステル系のアミン塩、ホスファゼン系等を挙げることができる。シリコン系ではフッ素化シリコン、カルボキシル基含有シリコン等の有機シリコン化合物を、金属化合物系ではナフテン酸亜

鉛、ナフテン酸鉛等のナフテン酸塩類、脂肪酸鉛等の脂肪酸塩類、亜鉛-ジチオホスフェート類、アンチモン-ジチオホスフェート類等のチオリン酸塩類、亜鉛-ジチオカルバマート類、アンチモン-ジチオカルバマート類、鉛-ジチオカルバマート類等のチオカルバミ酸塩類、モリブデニウムオキシスルフィドジチオカルバマート類、硫化オキシモリブデニウムホスホジチオエート類等の有機モリブデン化合物、有機スズ化合物、有機ゲルマニウム化合物、有機チタン化合物、有機エステル類、ジエチルシリケート等のオルガノシリケート類、硫化鉄、塩化鉄等の金属硫化物、金属塩化物、あるいは前記の複合型を挙げることができる。

【0117】フッ素系耐腐蝕添加剤の具体例としては、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクタノール、1H, 1H, 1H, 7H-トリデカフルオール-1-ヘプタノール、1H, 1H, 1H, 1H-エICOSAフルオロ-1-ウンデカノール、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオール等のフッ素化脂肪族アルコール類、パーフルオロオクタノール、パーフルオロノナン酸メチル、等のフッ素化脂肪族カルボン酸エステル類、ヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマー-ジカルボン酸エステル、パーフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサノナニル酸メチル等のパーフルオロポリエーテルカルボン酸エステル類、パーフルオロノナン酸等のフッ素化脂肪族カルボン酸類、パーフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサノナニル酸等のパーフルオロポリエーテルカルボン酸類等を挙げることができる。

【0118】リン系添加剤の具体例としては、正リン酸エステルとしては、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリイソプロピルフェニルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)トリデシルホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)アリルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリスデカリルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)-トリデシル]ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)-2-エチルヘキシル]ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)イソオクチル]ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)-n-オクチル]ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)カルボニル-1-エチルペンチル]ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)ポリ(オキシエチレン)プロピルオキシカルボニル-1-メチルビニル]ホスフェート、トリス[3-ポリ(オキシエチレン)-メチル-2-メチルプロピオネート]ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)-2-ヒドロキシオクチル]ホスフェート、トリス(p-オク

チルフェノキシエチレン)ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)-p-メチルフェノキシ]ホスフェート、トリス[4-ポリ(オキシエチレン)エチルフェニルアセテート]ホスフェート、トリス[ポリ(オキシエチレン)ポリ(オキシプロピレン)-p-プロトキシフェニル]ホスフェート、2-エチルヘキシル[ポリ(オキシエチレン)-2-エチルヘキシル]ホスフェート、ポリオキシルキレン・ビス(ジアリール)ホスフェート等が、酸性リン酸エステルとしては、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジ(ポリオキシエチレン)ニルフェニルエーテル]ホスフェート等が、酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプタリルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプタリルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプタリルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、ポリオキシルキレン・ビス[ジ(クロロアルキル)]ホスフェート、トリス(クロロフェニル)ホスフェート等が挙げられる。臭素化リン酸エステルとしては、トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート、トリス(ジプロモフェニル)ホスフェート、トリス(2, 4-ジ tert-ブチルフェニル)ホスフェート、等が挙げられる。フッ素化リン酸エステルとしては、トリス(ポリフルオロアルキル)ホスフェート、トリス(ポリフルオロフェニル)ホスフェート等が挙げられる。重リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、トリブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、ジヘプタリルホスファイト、トリヘプタリルホスファイト、ジオクチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリソデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、トリス(2, 4-ジ tert-ブチルフェニル)ホスファイト

ト、トリノニルフェニルホスファイト、ポリオキシアルケリン・ビス(ジアリール)ホスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリルシロキシホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルジエチレングリコールジホスファイト等が挙げられる。ホスホノ酸エステルとしては、O、O-ジメチルジシロキシホスホネート、O、O-ジエチルジシロキシホスホネート、O、O-ジ-n-ブチルジシロキシホスホネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシルジシロキシホスホネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシル-2-エチルヘキシルホスホネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシルイソオクチルホスホネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート、O、O-ジメチルホスホノメチレン(ジメチル)スクシネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシル-3-ホスホノメチルプロピオネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシルトリシロキシエチレングリコールメチレンホスホネート、O、O-ジ(シロキシエチレン)(シロキシエチレン)ホスホネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシルヒドロキシメチレンホスホネート、O、O-ジ-2-エチルヘキシルホスホノメチレンポリエチレングリコール等が、ホスフィン酸エステルとしては、O-アルキルジアルキルホスファイト等が挙げられる。

【0119】以上の耐荷重添加剤は単品として、また、数種を混合して用いても良い。これらの耐荷重添加剤を配合する場合、一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物に対しO、O1～25重量%、好ましくはO、O5～5、O重量%、さらに好ましくはO、1～2、O重量%の割合で含有する事が望ましい。耐荷重添加剤の割合がO、O1重量%未満の場合、一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物の耐摩耗性、極圧性及び耐腐蝕性が十分でない、一方25重量%を超えると電気絶縁性等冷凍機油の特性に悪影響を及ぼす。

【0120】本発明の一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物を冷凍機油として使用した場合の金属表面の耐蝕性をさらに改良するために、腐食防止剤を配合する事ができる。腐食防止剤としては、カルボン酸ではオレイン酸、ステアリン酸を、カルボン酸塩では脂肪酸やラノリン脂肪酸のMg、Ca、Ba塩を、スルホン酸塩では石油スルホン酸、ジノリルフタリルスルホン酸やアルキルベンゼンスルホン酸のNa、Mg、Ca、Ba塩を、エステルではソルビタンモノオレート、ソルビタンモノラウレート等のソルビタンモノ脂肪酸エステルやペンタエリスリトールモノ脂肪酸エステルを、アミンではN-フェニル- α -ナフチルアミン等の芳香族アミン、脂肪酸アミン、ロジニアミンを、リン酸エステルではリン酸モノエステル、及びその塩、リン酸ジエステル、及びその塩、さらに、トリフェニルホスファイト等のリン酸トリエステル、及び、トリフェニルホスファイト

ト等の亜リン酸エステルを、エポキシ化合物では、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としてフェニルグリシジルエーテルやアルキルフェニルグリシジルエーテルを、グリシジルエステル型エポキシ化合物としてフェニルグリシジルエステル、アルキルグリシジルエステル、アルケニルグリシジルエステルを、エポキシ化脂肪酸モノエステルとしてエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルを、含窒素複素環化合物としてベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール誘導体、イミダゾールおよびその誘導体、ベンゾイミダゾール、2- (アルキルジチオ) ベンゾイミダゾール等ベンゾイミダゾール誘導体、1, 3, 4-チアジアゾールポリサルファイド等を、その他のものとしてジアルキルジチオリン酸亜鉛等を挙げることが出来る。

【0121】以上の腐食防止剤は単品として、また、数種を混合して用いても良い。これらの腐食防止剤を配合する場合、一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物に対しO、O1～25重量%、好ましくはO、O5～5、O重量%、さらに好ましくはO、1～2、O重量%の割合で含有する事が望ましい。腐食防止剤の割合がO、O1重量%未満の場合、一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物の耐蝕性及び電気絶縁性等冷凍機油の特性に悪影響を及ぼす。

【0122】また、本発明の一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物は、酸化防止剤であるフェノール類(例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール)等、芳香族アミン類(例えば、 α -ナフチルアミン)等、消泡剤であるシリコンオイル(例えば、ジメチルシロキサン)、オルガノシリケート類等、清浄分散剤であるスルホネート類、フェネート類、コハク酸イミド類等、粘度指数向上剤であるポリメタクリレート等の各種ポリマー、流動点改良剤である、ジエステル類やポリアルキレングリコール類、トリグリセリド等、金属不活性剤であるN、N'-ジサリチリデン-1, 2-ジアミノエタン、アセチルアセトン等とともに用いることができる。

【0123】従って、一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物と耐荷重添加剤、腐食防止剤、酸化防止剤、金属不活性剤、消泡剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点改良剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有する事を特徴とするフッ化アルカン系冷媒を用いる冷凍機用の冷凍機油組成物は、冷蔵庫、冷凍庫、あるいはカーエアコン等に使用するCFC-12やHCFC-22等の冷媒の代替品として有望なフッ化アルカンを冷媒とする各種冷凍機用の潤滑油として有用である。

【0124】当該フッ化アルカンとは、冷媒として使用可能な低級フッ化アルカン(例えば、炭素数1～5程度

のフッ化アルカン)、好ましくは炭素数1~4のハイドロフルオロアルカン、より好ましくはハイドロフルオロエタン、さらに好ましくはHFC-134aである。すなわち、式〔1〕で表される化合物または該化合物を含有する潤滑剤組成物は、HFC-134a (CF₃CH₂F)、HFC-134 (CH₂FCH₂F)、HFC-152a (CH₃CH₂F₂)、HFC-32 (CH₂F₂)、HFC-125 (CF₃CH₂F)、CF₃CH₂CH₂F、CF₃CH₂CF₃、CF₃CH₂CF₂CH₂F、HFC-125 (CF₃CH₂F)、CF₃CH₂CH₂F、CF₃CH₂CF₃、CF₃CH₂CF₂CH₂F、CF₃CH₂CF₂CH₂CF₃、CF₃CH₂CF₂CH₂CF₂CH₂F、CF₃CH₂CF₂CH₂CF₂CH₂CF₃等のフッ化メタン、フッ化エタン、フッ化プロパン、フッ化ブタン等の各種のフッ化アルカンと良好な相溶性を示し、これらのフッ化アルカンを冷媒とするR(XH)である。

〔ここで、XはO又はS原子である。R及びnは、それぞれ一般式〔1〕中のR及びnと同じ。nが2以上の場合には、一般式〔1〕で表される化合物は異なる種類のXH基より構成されていてもよい。〕を含むフッ素オレフィンに付加させて、一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物を合成するに当たり、塩基触媒を反応に関与するフェノール性水酸基又はチオフェノール性チオール基に対し0.01~1倍モル使用し、かつ当該塩基触媒に対して0.2倍モル~100倍モルの水を共存させて反応させることを特徴とする高純度含フッ素芳香族化合物の製造方法が提供される。

【0127】先に記載したように、一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物は多様な方法によって製造することが可能であり、製造方法によって何ら限定されるものではない。ただし、通常は、製造過程で目的物と類似の構造を示す不純物が副生し、その除去による目的物の精製が困難な場合が多い。

【0128】冷凍機油においては、微量の不純物でも冷凍システムにおける金属材料の腐食を引き起こしたり、冷凍の分解を加速したり、或いは冷凍機油の体積抵抗等の電気特性(冷蔵庫用等の密閉式冷凍機に要求される特性)に著しい悪影響を及ぼしたりするので、極めて高い純度が要求される。そこで、本発明者らは、高純度の一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物を収率良くしかも簡単に合成すべく、前に記載した種々の合成方法について鋭意検討した。

【0129】その結果、塩基触媒及び極性溶剤の存在下で、一般式〔3〕で代表されるような反応様式により、一般式〔1〕で表されるフェノール類又はチオフェノール類を含むフッ素オレフィンに付加させて、一般式〔1〕で表される含フッ素芳香族化合物を合成するに当たり、塩基触媒を反応に関与するフェノール性水酸基又はチオフェノール性チオール基に対して0.1~1倍モル、好ましくは0.05~0.3倍モル使用し、かつ、

冷凍機用の潤滑油として有用である。

【0125】さらに、式〔1〕で表される化合物または該化合物を0.1重量%以上含有する前述の混合オイルは、フッ化アルカンを含有する混合冷媒系(例えば、テトラフルオロエタンとトリフルオロエタンの混合系、或いはHFC-32とHFC-125の混合系)と良好な相溶性を示し、これらの混合冷媒系を冷媒とする冷凍機用の潤滑油としても使用できるものである。

【0126】本発明の他の一つの態様によれば、フッ化アルカン系冷媒を用いた冷凍機用の潤滑油に適した高純度の一般式〔1〕で表される化合物の製造方法が提供される。すなわち、塩基触媒及び極性溶剤の存在下で一般式〔1〕で表されるフェノール類又はチオフェノール類

〔11〕

当該塩基触媒に対して0.2倍モル~100倍モル、好ましくは1倍モル~50倍モル、さらに好ましくは15倍モル~50倍モルの水を共存させて反応させると高純度の含フッ素芳香族化合物が容易に合成・単離させることを見出した。

【0130】上記反応に使用される塩基触媒としては、各種の塩基が使用されているが、その例としては例えばNaOH、KOH等のアルカリ金属水酸化物、NaHC₂O₃、KHCO₃等のアルカリ金属重炭酸塩、Na₂CO₃、K₂CO₃等のアルカリ金属炭酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類等及び金属ナトリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属が挙げられる。

【0131】本方法に使用される含フッ素オレフィンとしては、フェノキシアニオン又はチオフェノキシアニオンが求核付加するものであれば特にそれ以上制約はないが、その例としては、例えば、Advance in Fluorine Chemistry, 50 (1965)に示されているCF₂=CF₂、CF₂=CF₂=CF₂CF₃、CF₂=CCl₂F等のパーフルオロオレフィンあるいはクロロフルオロオレフィン、一般式(11)及び(12)等で代表される各種含フッ素オレフィンのオリゴマーCF₂=CF₂OCF₂CF₂CF₃で代表されるパーフルオロビニルエーテル等が挙げられる。

【0132】本方法に用いる極性溶媒としては、各種の極性溶剤が使用でき、その例としては、例えば、ジメチルホルムキンド、ジメチルホルムアミド、スルホラン、N-メチルピロリドン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラグライム、ジメチルシエタン等を挙げることができる。極性溶剤の使用量は特に限定されるものではないが、通常は、反応に関するフェノール類又はチオフェノール類に対し、10重量%~1000重量%加えられる。

【0133】反応温度は、通常は0~150℃、好まし

くは40～100℃で、反応圧力は、通常は0.1～2.0気圧、好ましくは1～10気圧で行われる。塩基触媒の量は、反応に関与するフェノール類又はチオフェノール類中のフェノール性水酸基又はチオフェノール基に対し0.01～1倍モル、好ましくは0.05～0.3倍モル用いる。

【0134】水の添加量は、当該塩基触媒に対し、通常は0.2倍モル～1.0倍モル、好ましくは1倍モル～5.0倍モル、さらに好ましくは15倍モル～50倍モルの範囲が使用される。水の添加量が少なすぎると目的物の選択性が低くなり、又多すぎると反応速度が遅くなり実用的でない。また、本方法の別のメリットは、十分な水の添加系においては、反応後に、目的生成物である一般式【1】で表されるオイルを主成分とするオイル層と、極性溶媒、水、および塩基触媒を主成分とする触媒層が二層分離するために反応混合物より目的物を簡単に分離することができ、一方、触媒層はそのままリサイクルして再使用できることである。

【0135】一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物を冷凍システム用の潤滑油として使用するに当たり、相溶性、潤滑特性、耐久性以外に要求される重要な特性として、電気特性を挙げることができる。特に、冷蔵庫用の冷凍機等に使用されている密閉型冷凍機用の潤滑油は良好な電気絶縁性が要求される。即ち、通常は $10^{11} \Omega \text{cm}$ 以上の、好ましくは $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上の、特に好ましくは $10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上の体積固有抵抗率を有している事が要求される。

【0136】上記の合成方法によると、高選択率で目的の含フッ素芳香族化合物が形成されるために、水洗や簡単な蒸留（例えば、単蒸留）によって高純度（例えば、99.9%以上）の含フッ素化合物を単離することができるが、微量の不純物の影響により体積固有抵抗率等の電気特性が不十分な場合が多い。そこで、本発明者らは電気特性を改良する各種の処理方法について検討を行い、以下の方法を見出した。

【0137】即ち、前述の方法で得られた高純度含フッ素芳香族化合物をシリカゲル、ゼオライト、フラスアース、活性白土、ポーリサイト、アルミナ、マグネシア、木炭、骨炭、活性炭、或いはケイ酸アルミナゲル、ジルコニウムオキシドゲル等のイオン交換体など、各種の極性物質に対する無機系あるいは有機系吸着剤の少なくとも一種と接触させる事により、好ましくは活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、シリカーアルミナ、活性白土、ゼオライトから選ばれる少なくとも一種との吸着剤と接触させる事により、特に好ましくは活性炭、シリカゲルおよびゼオライトから選ばれる少なくとも一種の吸着剤と接触させる事により電気特性が著しく改良され、体積固有抵抗率が $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上、あるいは $10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上の高純度含フッ素芳香族化合物が容易に得られる事を見出した。

【0138】接触方法としては、含フッ素芳香族化合物あるいはその溶液に当該吸着剤を分散させても良いし、あるいは当該吸着剤を充填剤としたカラムに含フッ素芳香族化合物あるいはその溶液を通すことにより接触精製処理を施しても良い。本精製方法により極めて高純度（例えば、99.9%以上）で、金属材料や冷媒に対する悪影響を示さず、又良好な電気特性を示す含フッ素芳香族化合物が容易に得られる。

【0139】前述のように一般式【1】で表される含フッ素芳香族化合物は、一般に良好な潤滑特性を示すので、フッ化アルカンを冷媒とした冷凍機用の潤滑油としてだけでなく、一般の潤滑油としても有用である。その中でも、特に一般式【111】で表される多価の含フッ素芳香族化合物が、

- 1)、安価な合成原料を使用し、かつ高収率で経済的に有利に合成できる事
- 2)、特に優れた潤滑特性を示す事
- 3)、各種の炭化水素系溶剤との相溶性に優れているので、当該物質の塗布、洗浄、混合等の操作が容易である事
- 4)、各種の非フッ素系オイル（例えば、炭化水素系オイル、ポリアルキレングリコール、エステル系オイル等）との相溶性に優れているので、それらのオイルとの混合オイルとしても使用でき、事等の数多くの特徴を有しており、特に有用である。

【0140】

$R' (X R f') n'$ 【111】

【ここで、XはO又はS原子である。R'は一般式【1】中のRと同じ芳香族基を表すが、ただしR'中の炭素原子の数は6～30個である。n'は2～4の整数を表す。R f'は一般式【1】中のR fと同じであるが、ただし、R f'中の炭素原子の数は1～3である。

【0141】一般式【111】の化合物は、複数の種類のX R f'より構成されていてもよい。R'とX R f'はR'中の芳香環部分で直接連結している。】

1) についてさらに詳しく具体例を挙げて説明すると、例えば一般式【111】の物質は、多価フェノールと $C F_2 = C F_2$ 、 $C F_2 = C F C F$ 、 $C F_2 = C F C F_3$ 等の工業的に大量に製造されている安価なフルオロレフィンとの反応により高収率で合成される。

【0142】或いは、一般式【111】の物質は、多価フェノールと $H C F C - 22 (C F_2 H C)$ 又は $C F C - 113 (C F_2 C C F C F_2)$ 等の安価なクロロフルオロカーボン類との反応によっても高収率で合成される。又、さらに、 $C F_3 C H_2 O H$ 、 $H_3 C C F_2 C H_2 O H$ 等の工業的に大量に製造されている安価な含フッ素アルコールを用いても合成される。

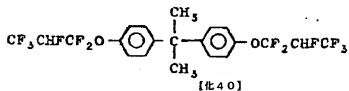
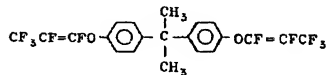
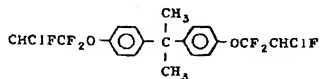
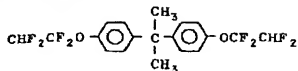
【0143】又、2) に関してさらに詳しく説明すると、一般式【111】の物質は、極めて良好な潤滑特性を示し、それらは代表的な高性能潤滑オイルであるター

ピン油（添加剤入り）よりも優れた極圧性、耐摩耗性、
 摩擦係数を示すことが確認されている。一般式〔11
 1〕で表される化合物としては、例えば以下のような化
 合物が挙げられる。

【0144】R15；

【0145】

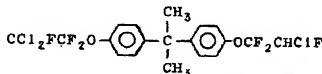
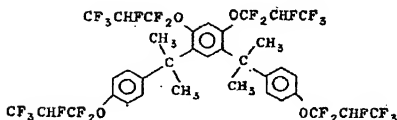
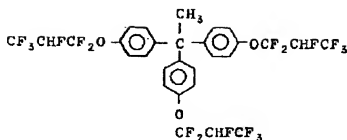
【化39】



【0146】R16；

【0147】

【化40】



【0148】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。本発明の清濁油の粘度測定は、各種の粘度計による粘度の測定により求めることができる。例えば、用いる粘度計としては、例えばベローレーン粘度計、オストワルド粘度計、キャンローフェンス粘度計等の毛管粘度計、回転粘度計あるいは転落球型粘度計を挙げることが出来るが、本願においては、E型回転粘度計（東京計器社製）を使用した。

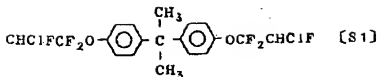
【149】(参考反応例1)水酸化カリウム6.2gをメタノール200mlに溶解した。これに、2.2gをメタノール400mlに溶解した。以下、ビスフェノールAを略記する。12.7gを含むメタノール溶液200mlを徐々に加え、室温で約1時間攪拌した。反応後、メタノールをドライアップするとビスフェノールAのカリウムアルコキシドが18.9g得られた。このカリウムアルコキシド18.9gとビスフェノールA5.0gをメチルセルロースキホキシド200mlに溶解させ、500ml容量のマイクロンビに投入した。

【10150】系内を脱気後、不活性ガスN₂で常圧に戻した。反応容器をオイルバスで60℃に加熱し、クロトリフルオロエチレンを導入し反応を開始した。系内圧(ゲージ圧)が2~3 kg/cm²に保たれるようにクロトリフルオロエチレンを供給し、約5時間反応させた。反応後の溶液を多量の水にかけ、分離し反応生成物に、1, 1, 2-トリクロロエー、2, 2-トリフルオロエタン(以下、CFC-113と略記する)を500 mlを加えた。CFC-113層を蒸留水で2回洗浄、乾燥し、塩化硫酸する事により無色の透明なオイル(S1)を91.5 wt% (含有率)を131%得た。

【O151】単蒸留後 (b.p. O. 0.2mmHg, 18°C) シリカゲルカラムを用いて分離処理を施し、オイル【S1】を単離した。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析 (m/e : 46.0, 46.2 (M^+) 44.5, 44.7 ($M^+ - CH_3$)) および¹⁹F-NMRスペクトル分析より、このオイル【S1】が以下に示す構造を有する化合物であることを確認した。

【0152】

【化4 1】



【0153】¹⁹F-NMRスペクトル (CF₃COOH からの ppm) : 78 (2F)、7.5 (4F)

(参考反応例2) クロロトリフルオロエチレンの代わりにテトラフルオロエチレンを用いる以外は、参考反応例1と全く同様にして、無色透明のオイル〔S2〕を90.1wt%含有) 113gを得た。単蒸留後 (b.p.

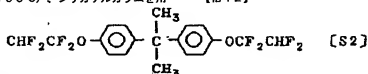
0.20mmHg、160°C)、シリカゲルカラムを用

いて分離処理を施し、オイル〔S2〕を単離した。

【0154】赤外線吸収スペクトル分析、質量分析 (m/e 392 (M⁺)、377 (M⁺-CH₃)) この化合物〔S2〕が以下に示す構造を有する化合物であることを確認した。

【0155】

〔化42〕



【0156】(参考反応例3) ビスフェノールA 10g をテトラヒドロフラン10mlに溶解し、これにトリエチルアミン10gを加え、200ml容量のマイクロポンベ内に入れた。このマイクロポンペを-78°Cに冷却し、マイクロポンベ内を減圧した後に、ヘキサフルオロプロパン60gを導入し、その後、60°Cに加熱し、5時間反応させた。反応後、エバポレーターにより、テトラヒドロフランおよび余剰のトリエチルアミンを除去して得た反応混合物に、R-113 100mlを加え溶液とした後、希塩酸による洗浄を1回、蒸留水による洗浄を2回行った。

【0157】エバポレーターでR-113相の溶媒を除去することにより、無色透明のオイル〔S3〕を12g得た (収率55%)。この混合物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、数本のピークが認められたため、オイル〔S3〕にシリカゲルカラムを用いて分離処理を施し、各フラクションから得られたサンプルについて、質量分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹⁹F-NMRスペクトル分析を行った。その結果を表1に示す。

【0158】

〔表1〕

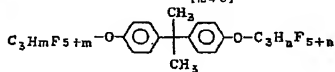
[S3]			MS(m/e)	IR cm ⁻¹	19 F nmr (ppm)		
[S3A]	m=0 n=0	cis-cis 体、 cis-trans 体、 trans-trans 体	488(M ⁺) 473(M ⁺ -CH ₃)	-CF=CF 1760	trans -8.7(6F) 30(2F) 110(2F)	cis -9.0(6F) 14.0(2F) 104(2F)	
[S3B]	m=1 n=0	cis 体、 trans 体	308(M ⁺) 493(M ⁺ -CH ₃)	-CF=CF 1760	-0.7(3F) 1.2, 3.9(2F) 136(1F)	trans -8.7(3F) 30(2F) 110(1F)	cis -9.0(3F) 14.0(1F) 104(1F)
[S3C]	m=1 n=1		528(M ⁺) 513(M ⁺ -CH ₃)		-0.7(6F) 1.2, 3.9(4F) 136(2F)		

[0159] a) 内部標準 CF₃COOH

[0160]

b) [S3]

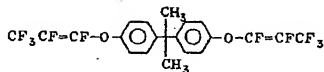
[化43]



[0161] [S3A]

30 [化44]

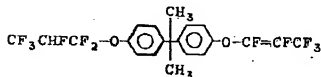
[0162]



[0163] [S3B]

[化45]

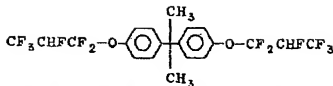
[0164]



[0165] [S3C]

[化46]

[0166]



【0167】オイル【S3】は表1に示す化合物

【A】、【B】、【C】（モル比A/B/C=4/4/2）の混合物であり、更に、化合物【A】にはペンタフルオロプロベニ基の構造異性体により、シス-シス

体、シス-トランス体及びトランス-トランス体がある

こと、また化合物【B】には同様にシス体とトランス体

のあることを確認した。

【0168】（参考反応例4）参考反応例1と同様な方法により合成したビスフェノールAのカリウムアルコキシド17gをジメチルスルホキシド100mlに溶解し、R-113を28g加えた後、60℃に加熱し約5時間反応させた。反応後、溶液を多量の水にあげ、分離

した反応生成物にR-113を100ml加えた。相分離したR-113相を蒸留水により2回洗浄した後、溶媒を除去することにより、無色透明のオイル【S4】を13.4g得た（収率28.5%）。

【0169】このオイルをガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3本のピークが認められたため、オイル【S4】にシリカゲルカラムを用いて分離処理を施し、各フラクションから得られたサンプルについて質量分析、赤外線吸収スペクトル分析、NMRスペクトル分析を行った。それらの結果を表2に示す。

【0170】

【表2】

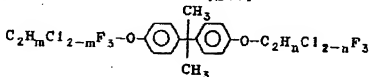
[S4]		MS m/e		19 F nmr (ppm)		a)
[S4D]	m=0 n=0	528(M ⁺)	532(M ⁺)	-2.5(2F)		
		513(M ⁺ - CH ₃)	517(M ⁺ - CH ₃)	8.5(4F)		
		530(M ⁺)	534(M ⁺)			
		515(M ⁺ - CH ₃)	519(M ⁺ - CH ₃)			
[S4E]	m=1 n=0	494(M ⁺)	498(M ⁺)			
		479(M ⁺ - CH ₃)	483(M ⁺ - CH ₃)	-2.5(1F)		7.8(1F)
		496(M ⁺)		8.5(2F)		7.5(2F)
		481(M ⁺ - CH ₃)				
[S4F]	m=1 n=1	460(M ⁺)	462(M ⁺)	78(2F)		
		445(M ⁺ - CH ₃)	447(M ⁺ - CH ₃)	7.5(4F)		

【0171】a) 内部標準 CF₃COOH

【0172】

b) 【S4】

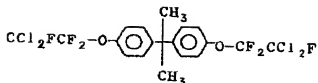
【化47】



【0173】【S4D】

【化48】

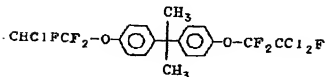
【0174】



【0175】【S4E】

【化49】

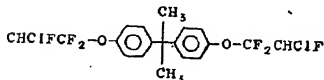
【0176】



【0177】【S4F】

【化50】

【0178】



【0179】オイル【S4】は化合物【D】、【E】、【F】（モル比D/E/F=3/5/2）の混合物であることを確認した。

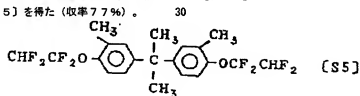
（参考反応例5）ビスフェノールAの代わりに2，2ービス（4ーヒドロキシ3ーメチルフェニル）プロパンを用い、クロロトリフルオロエチレンの代わりにテトラフルオロエチレンを用いる以外は、参考反応例1と全く同様にしてオイル【S5】を得た（収率77%）。

【0180】赤外線吸収スペクトル分析及び質量分析結果（ m/e 456 (M^+), 441 ($M^+ - C H_3$))より、【S5】が以下に示す構造を有する化合物であることを確認した。

【S5】

【0181】

【化51】

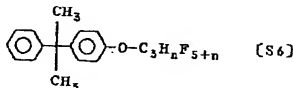


【0182】（参考反応例6）ビスフェノールAの代わりにp-α-クミルフェノールを用いる以外は、参考反応例3と全く同様にしてオイル【S6】を得た（収率86%）。

【S6】

【0183】

【化52】

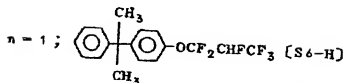
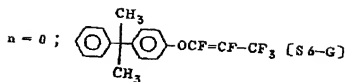


【0184】ガスクロマトグラフィー分析、質量分析の結果より、オイル【S6】は化合物【G】、【H】（モル比G/H=5/5）の混合物であると同定した。

【S6-G, H】

【0185】

【化53】



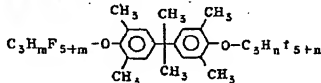
【0186】(参考反応例7)ビスフェノールAの代わりに2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いる以外は、参考反応例3と全く同様にしてオイル【S7】を得た(収率46%)。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、【S

7】が以下に示す構造を有する化合物であることを確認した。

【0187】【S7】

【0188】

【化54】



【S7】

【0189】 $m=0, 1 \quad n=0, 1$

(参考反応例8)ビスフェノールAの代わりにビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンを用いる以外は、参考反応例3と全く同様にして高粘性のオイル【S8】を得た(収率41%)。

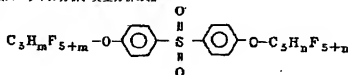
【0190】赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、【S8】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

果より、【S8】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【S8】

【0191】

【化55】



【S8】

【0192】 $m=0, 1 \quad n=0, 1$

(参考反応例9)ビスフェノールAの代わりにビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンを用いる以外は、参考反応例3と全く同様にして10℃で固体状の物質【S9】を得た(収率97%)。

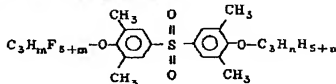
果より、【S9】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【S9】

【0194】

【化56】

【0193】赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、【S9】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。



【S9】

【0195】 $m=0, 1 \quad n=0, 1$

(参考反応例10)ビスフェノールAの代わりにドデシ

ルフェノールを用いる以外は、参考反応例3と全く同様

50

にオイル【S10】を得た(収率80%)。赤外線吸収

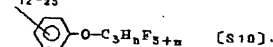
スペクトル分析、質量分析の結果より、【S10】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【0196】【S10】

【0197】

【化57】

$C_{12}H_{25}$

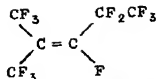


【0198】 $n=0, 1$

(参考反応例11) ヘキサフルオロプロピレンの代わりに下記のヘキサフルオロプロペン2量体、R17:

【0199】

【化58】

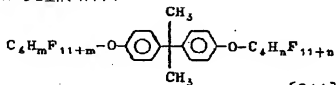


【0200】を用いる以外は、参考反応例3と全く同様にしてオイル【S11】を得た(収率79%)。

【S11】

【0201】

【化59】



【0202】 $m=0, 1$ $n=0, 1$

ガスクロマトグラフィー分析及び質量分析の結果より、混合物【S11】は混合物【I】、【J】、【K】(モル比1/J/K=4.8/4.7/0.5)の混合物であると同定した。

$m=0$ $n=0$ 【S11-I】

$m=0$ $n=0$ 【S11-J】

$m=1$ $n=1$ 【S11-K】

(参考反応例12) ビスフェノールA10gを、テトラヒドロフラン10mlに溶解、これにトリエチルアミン15gを加え、遠流冷却式攪拌機を装置した4つフラスコに入れた。これに、ヘキサフルオロプロペン3量体 C_9F_{18} (米国PCR社製) 180gを加え、60℃で

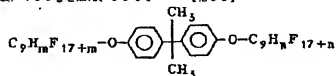
20 6時間反応させた。反応後、エバポレーターにより、テトラヒドロフランおよび余剰のヘキサフルオロプロペン3量体、トリエチルアミンを除去した。

【0203】反応混合物に、R-113 50mlを加え溶液とした後、希塩酸および水で洗浄した。R-113相をシリカゲルカラムによる精製の後に、エバポレーターで溶媒を除去することにより、オイル【S12】を47g得た(収率97%)。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、【S12】は以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

30 【0204】【S12】

【0205】

【化60】



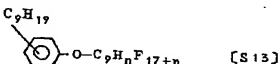
【0206】 $m=0, 1$ $n=0, 1$

(参考反応例13) ビスフェノールAの代わりにノニルフェノールを用いる以外は、参考反応例12と全く同様にしてオイル【S13】を得た(収率70%)。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、【S13】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【0207】【S13】

【0208】

【化61】



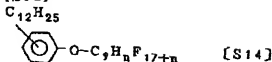
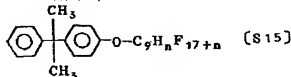
【0209】 $n=0, 1$

(参考反応例14) ビスフェノールAの代わりにドデシルフェノールを用いる以外は、参考反応例9と全く同様にしてオイル【S14】を得た(収率69%)。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、【S14】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【0210】 【S14】

【0211】

【化62】

【0212】 $n=0, 1$ (参考反応例15) ビスフェノールAの代わりに *p*-α【0215】 $n=0, 1$

(参考反応例16) 水酸化ナトリウム7.1gを水20.7gに溶解後、ビスフェノールA4.0gをジメチルスルホキシド13.8gを加え、100ml容量のマイクロポンベに仕込んだ。このマイクロポンベを-78℃に冷却し、ポンベ内を減圧下後、クロロジフルオロメタン(R22)7.8gを導入した。70℃で10時間反応させた後、反応溶液を多量の水にあげ、分離した反応生成物にR-113を100ml加えた。

ークミルフェノールを用いる以外は、参考反応例12と全く同様にしてオイル【S15】を得た(収率70%)。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、【S15】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【0213】 【S15】

【0214】

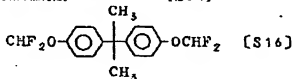
【化63】

【0216】 下層のR-113層を蒸留水により2回洗浄した後、シリカゲルカラムにより精製し、溶媒を除去することによりオイル【S16】を1.1g得た(収率18%)。質量分析[m/e 328 (M⁺), 313 (M⁺ - CH₃)]及び赤外線吸収スペクトル分析の結果より、オイル【S16】は以下の構造を有する。

【0217】 【S16】

【0218】

【化64】



【0219】 (参考反応例17) ビスフェノールA10gをテトラヒドロフラン60mlに溶解後、トリエチルアミン15gを加え、更に2-エチルヘキサン酸クロリド7.2gのテトラヒドロフラン溶液40mlを滴下し、ロートで徐々に加えた。室温で10時間反応させた後、エバポレーターにより、テトラヒドロフラン及び余剰のトリエチルアミンを除去した。残った反応生成物を200ml容量のマイクロポンベに移し、参考反応例3と同様な方法によってヘキサフロオロプロペンと反応さ

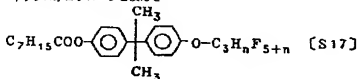
せ、オイル【S17】を1.6g得た(収率7.5%)。

【0220】 赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果【S17】が、以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【S17】

【0221】

【化65】

【0222】 $n=0, 1$

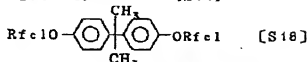
(参考反応例18) 参考反応例3で得たオイル【S3】10.8gを200容量のマイクロポンベに入れ、塩化スルフリルSO₂Cl₂を5.4g加えた後、100℃で4日反応させた。反応後溶液を多量の水にあげ、分

した反応生成物にフロン113を100ml加え溶液とし、下層を分取した。重炭酸ナトリウム10%水溶液及び蒸留水で洗浄後、シリカゲルカラムで精製し、オイル状物質を9.65g得た。

【0223】 このオイル状物質の赤外線吸収スペクトル

は、〔S3〕の $-\text{CF}=\text{CF}-$ の伸縮振動に基づく 1759 cm^{-1} の吸収が消失しており、〔S18〕の様な塩素付加体が形成されていることを示している。

〔S18〕
〔0224〕
〔化66〕



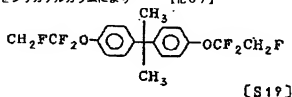
〔0225〕（ここで、 RfCl は $-\text{CClFCClFCF}_3$ 又は $-\text{CF}_2\text{CHFClCF}_3$ である。）

（参考反応例19）水酸化ホウ素ナトリウム NaBH_4 10 gをジメチルスルホキシド100mlに懸濁させた溶液に、参考反応例4で得た混合物〔S4〕8gを加え、 85°C で16時間反応させた。反応後エバポレーターにより、ジメチルスルホキシドを除去して得た反応混合物に $\text{R}-113$ 100mlを加え溶液とした。これを蒸留水で洗浄後、 $\text{R}-113$ 相をシリカゲルカラムにより

精製し、無色透明のオイル〔S19〕を3.5g得た（収率55%）。

〔0226〕ガスクロマトグラフィー分析及び質量分析〔 m/e 428 (M^+), 413 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$)〕の結果、オイル〔S19〕は以下の構造を有する化合物であると同一した。

〔S19〕
〔0227〕
〔化67〕

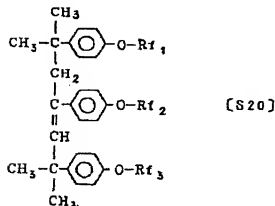


〔0228〕（参考反応例20）ビスフェノールAの代わりに2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ（4-ヒドロキシフェニル）-3-ヘプテンを用いる以外は、参考反応例3と全く同様にしてオイル〔S20〕を得た（収率93%）。ガスクロマトグラフィー分析及び質量分析の結果、飽和基と不飽和基の比、即ち $-\text{CF}_2\text{CHFClCF}_3 / -\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3 = 42/58$ であった。

〔0229〕〔S20〕

〔0230〕

〔化68〕



〔0231〕（ここで、 Rf_1 、 Rf_2 、 Rf_3 は、 $-\text{CF}_2\text{CHFClCF}_3$ 又は $-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ である。）

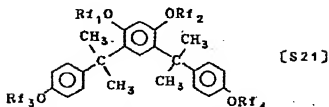
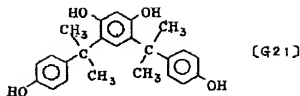
（参考反応例21）ビスフェノールAの代わりに化合物〔G21〕を用いる以外は、参考反応例3と全く同様にしてオイル〔S21〕を得た（収率70%）。

〔0232〕ガスクロマトグラフィー分析及び質量分析の結果、飽和基と不飽和基の比、即ち $-\text{CF}_2\text{CHFClCF}_3 / -\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3 = 46/54$ であった。

〔G21〕、〔S21〕

〔0233〕

〔化69〕



【0234】(ここで、Rf1、Rf2、Rf3、Rf4は、 $-\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_3$ 又は $-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ である。)

(参考反応例22)炭酸ナトリウム10gをジグリム25mlに分散させた溶液にヘキサフルオロプロペンオリゴマーの酸フルオライドF〔 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ 〕5g、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (米国PCR社製)を25g加え、80℃で5時間反応させる。

【0235】反応後、ジグリムを溜去し、シリカゲルカラム精製することによりオイル[G22]を15.4g得た。参考反応例1と同様な方法により合成したビスフェノールAのカリウムアルコキシド0.54g及びビ

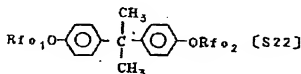
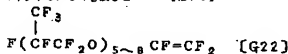
スフェノールA0.50gをジメチルスルホキシド3mlに溶解させ、これに化合物[G22]11gの1.3ジ(トリフルオロメチル)ベンゼン溶液10mlを加え、80℃で3時間反応させた。

【0236】ジメチルスルホキシドを溜去後、シリカゲルカラムで精製し、オイル[S22]を9.7g得た(収率約80%)。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果、[G22][S22]は以下に示す構造を有する物質の混合物であることが確認された。

[G22]、[S22]

【0237】

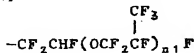
【化70】



【0238】(ここで、Rf1はR23

【0239】

【化71】

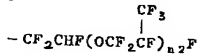


【0240】Rf2はR24

【0241】

【化72】

40



【0242】である。)

【S22】の質量分析のデータを以下に示す。

【0243】

【表3】

	m/e (M ⁺)
n1=n2=5	2088
n1=5, n2=6	2254
n1=5, n2=7又はn1=n2=6	2420
n1=5, n2=8又はn1=6, n2=7	2586
n1=6, n2=8又はn1=n2=7	2752
n1=7, n2=8	2918
n1=n2=8	3084

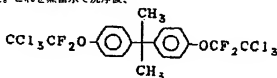
【0244】(参考反応例23) R-113の代わりに1, 1-ジフルオロ-1, 2, 2, 2-テトラクロロエタンを用いる以外は、参考反応例4と全く同様にして、固体状の物質〔S23-①〕を得た(収率=55%)。水酸化アルミニウムリチウム9gをテトラヒドロフラン200mlに懸濁させた溶液に、オイル〔S23-①〕を11g加え、室温で5時間、更に65℃で5日反応させる。反応後、テトラヒドロフランを溜去し、トルエン100mlを加え溶液とした。これを蒸留水で洗浄後、

トルエン相シリカゲルにより精製し、無色透明のオイルを3.5g得た(収率50%)。

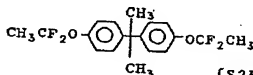
【0245】赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果より、〔S23-①〕、〔S23-②〕が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。〔S23-①、②〕

【0246】

【化73】



〔S23-①〕



〔S23-②〕

【0247】

m/e 356 (M⁺), 341 (M⁺-CH₃)

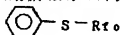
(参考反応例24) ビスフェノールAの代わりに、テオフェノールを用いる以外は、参考反応例22と全く同様な方法により、オイル〔S24〕を得た(収率約70%)。赤外線吸収スペクトル分析、ガスクロマトグラフ

イ分析及び質量分析の結果、〔S24〕は以下に示す構造を有する物質の混合物であることが確認された。

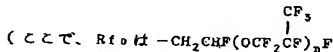
【0248】〔S24〕

【0249】

【化74】



〔S24〕



但し、nは5～8の整数。)。

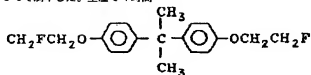
【0250】質量分析データを以下に示す。

【0251】

〔表4〕

	m/e (M ⁺)	割合比 (モル%)
n=5	1040	19
=6	1206	50
=7	1372	23
=8	1538	8

【0252】(参考反応例25) 2, 2-ビス〔p-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕-プロパン7.9gを溶かしたジクロルメタン溶液60mlに、ヘキサフルオロプロペンジエチルアミン13gをジクロルメタンで希釈した溶液を0~5℃で滴下した。室温で4時間



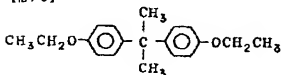
【0255】(参考反応例26) 参考反応例1と同様な方法により合成したビスフェノールAのアルコキシド13.3gとp-トルエンスルホン酸エチル30.0gをジメチルスルホキシド200ml溶液中で反応させた。溶媒を溜去し、シリカゲルカラムで精製し、白色固体の化合物【S26】を6.6g得た。

【0256】赤外線吸収スペクトル分析、質量分析の結果、[m/e 284 (M⁺), 269 (M⁺ - C₂H₅)]より【S26】が以下に示す構造を有する化合物であることを同定した。

【S26】

【0257】

【化76】



【0258】

【実施例1】

<相溶性試験>参考反応例1で得られたオイル【S1】と各種フッ化アルカン(HFC-134a, HFC-1

反応させた後、反応混合物を10重量パーセントの炭酸カリウム水溶液に注ぎ、油層を水洗後、硫酸ナトリウムで乾燥した。分離蒸留し、無色透明オイル状の物質【S25】を1.0g得た。

【0253】赤外線吸収スペクトル分析および質量分析[m/e 320 (M⁺), 305 (M⁺ - C₂H₅)]より、この物質【S25】が以下に示す構造を有する化合物であることを確認した。

【S25】

【0254】

【化75】

【S25】

34, HFC-152a)との相溶性を以下の方法により調べた。

【0259】まず、オイル【S1】0.2gをガラスチューブに入れておき、ガラスチューブ毎に液体窒素で冷却し、減圧した後、HFC-134a約1.5gを導入した。ガラスチューブを封管後に温度調整された水槽に入れ、温度が平衡に達した後に、目視で【S1】とフッ化アルカンの相溶性を判断するという方法で、室温から90℃迄の相溶温度範囲を測定した。また、室温以下の低温領域はメタノール冷媒中で冷却して、同様な方法で測定した。

30 【0260】その結果を比較例1の結果とともに表5に示す。また、オイル【S1】の40℃、100℃における粘度を測定した結果、各々56.8cst、5.34cstであった。

【0261】

【実施例2】参考反応例2で得られたオイル【S2】と前記各種フッ化アルカンとの相溶性を実施例1と同様に調べた結果を比較例1の結果とともに表5に示す。

【0262】

【表5】

40

	潤滑剤	動粘度 (cst)40℃	HFC-134aとの 相溶性温度範囲	
			下限温度 (℃)	上限温度 (℃)
実施例 1	[S 1]	5 7	- 5 0	9 0 以上
実施例 2	[S 2]	2 6	-78以下	"
比較例 3	Fomblin Y-06*1 (Mn=1800)	2 7	- 5	"
比較例 2	Fomblin Y-25*1 (Mn=3000)	9 4	1 2	"
比較例 3	Fomblin Y-45*1 (Mn=4000)	1 6 5	6 5	"
比較例 4	[S 2 - 1]	固体	相溶しない* 2	

【0263】

【表6】

	潤滑剤	HFC-134 との 相溶性温度範囲		HFC-152a との 相溶性温度範囲	
		下限温度 (℃)	上限温度 (℃)	下限温度 (℃)	上限温度 (℃)
実施例 1	〔S 1〕	-60	90 以上	-78 以下	90 以上
実施例 2	〔S 2〕	-78 以下	〃	-78 以下	〃
比較例 3	Fomblin Y-06*1 (Mn=1800)	55	〃	55	〃
比較例 2	Fomblin Y-25*1 (Mn=3000)	65	〃	相溶しない*2	
比較例 3	Fomblin Y-45*1 (Mn=4000)	相溶しない*2		相溶しない*2	
比較例 4	〔S 2-1〕	-1	〃	相溶しない*2	

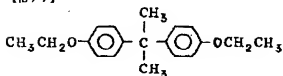
【0264】*1: Montefluos 社製 CF₃O (—CF₂CF₂O) n — — (CF₂O) m — CF₃

*2: 相溶性測定条件の範囲 (-79℃~90℃) で相 30 溶しない。

*3〔S2-1〕

【0265】

〔化77〕



【0266】また、オイル〔S2〕の40℃、100℃ 40 における動粘度は、各々26.2cst、3.40cs tであった。

【0267】

【比較例1~4】市販のパーフルオロポリエーテル及び 2, 2-ビス(4-エトキシフェニル)プロパンと前記各種フッ化アルカンとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果を、40℃における動粘度とともに前記表5~6に示す。表3~5、11、12、14において、Mnは数平均分子量を意味する。また、n及びmは正の整数を意味する。

【0268】

【比較例5~8】市販のパーフルオロポリエーテル及びポリオキシアルキレングリコールのHFC-134aとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果を40℃における動粘度とともに表7に示す。

【0269】

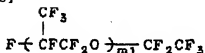
【表7】

	潤滑剤	数平均 分子量	動粘度 (cst) 40 °C		
				下限温度 (°C)	上限温度 (°C)
比較例 5	KRYTOX 143AY*1	3 000	50	5	90以上
比較例 6	DEMNUM S-20*2	2 700	25	-5	"
比較例 7	(S2-4)*3	1 000	73	-78以下	62
比較例 8	(S2-4)*3	2 000	171	60	0

【0270】*1 Du Pont社製 【S2-2】

【0271】

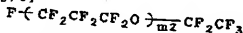
【化78】



【0272】*2 ダイキン工業(株)製 【S2-3】

【0273】

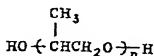
【化79】



【0274】*3 【S2-4】

【0275】

【化80】



【0276】表5~6、表7より各種フッ化アルカンと

の相溶性について、以下のことが分かる。即ち、市販のパーフルオロポリエーテルは、低温領域の相溶性が不十分であり、一方、ポリオキシアルキレングリコールは、高温領域での相溶性に問題がある。それらに比較し、本発明のオイルは低温領域から高温領域まで幅広い温度範囲で各種のフッ化アルカンと良好な相溶性を示す。

【0277】また、比較例4に示した本発明のオイルと類似の構造を有しているが、フッ素原子を含まない化合物である【S26】はHFC-134a等のフッ化アルカンと殆ど相溶性を示さない。この事実により芳香族基にエーテル結合で結合しているアルキル基がフッ素原子を含有していることが、相溶性発現のための必須要件であることは明らかである。

【0278】

【実施例3~23】参考反応例3~7、10~23で得られた各種のオイルとHFC-134aとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果を、40°Cにおける動粘度とともに表8~9に示す。

【0279】

【表8】

実施例	潤滑油	動粘度 (cst) 40 °C	HFC-134aとの 相溶性温度範囲	
			下限温度 (°C)	上限温度 (°C)
3	(S 3)	1 4	-78以下	9 0以上
4	(S 3 C)	2 8	-78以下	"
5	(S 4)	6 9	- 2 1	"
6	(S 5)	1 1 5	-78以下	"
7	(S 6)	8	-78以下	"
8	(S 7)	1 1 3	-78以下	"
9	(S 1 0)	1 1	- 2 5	"
1 0	(S 1 1)	5 5 3	-78以下	"
1 1	(S 1 2)	1 2 2 5	-78以下	"
1 2	(S 1 3)	3 0	-78以下	"

【0280】

【表9】

実施例	潤滑油	動粘度 (cst)40℃	HFC-134aとの 相溶性温度範囲	
			下限温度 (℃)	上限温度 (℃)
13	[S14]	105	-32	90以上
14	[S15]	83	-78以下	"
15	[S16]	4	-78以下	"
16	[S17]	29	-53	"
17	[S18]	32	-78以下	"
18	[S19]	50	-78以下	"
19	[S20]	2000	-48	"
20	[S21]	1300	-78以下	"
21	[S22]	66	-61	"
22	[S23-②]	33	-55	"
23	[S24]	10	-78以下	

【0281】

【実施例24、25】参考反応例8、9で得られたアルカン系化合物のHFC-134aとの相溶性についても実施例1と全く同様な方法で実施した。その結果、潤滑剤[S8]、[S9]はいずれも測定した-78℃から90℃の全温度範囲でHFC-134aと相溶性を示した。

【0282】（実施例26～28）参考反応例5で得ら

れたオイル[S5]と、参考反応例2で得られたオイル[S2]を種々の重量比で混合したオイルについて、HFC-134aとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果を、40℃における動粘度とともに表10に示す。

【0283】

【表10】

40

実施例	[S5]/[S2] 重量比	動粘度 (cst)40℃	HFC-134aとの 相溶性温度範囲	
			下限温度 (℃)	上限温度 (℃)
26	25/75	41	-78以下	90以上
27	50/50	57	"	"
28	75/25	83	"	"

【0284】

【実施例29～30】参考反応例4で得られた10℃で
固体状物質〔S4-D〕と、参考反応例2で得られたオ
イル〔S2〕を種々の重量比で混合したオイルについ
て、HFC-134aとの相溶性を実施例1と同様にし

て調べた結果を、40℃における動粘度とともに表11
に示す。

【0285】

【表11】

実施例	[4-D]/[S2] 重量比	動粘度 (cst)40℃	HFC-134aとの 相溶性温度範囲	
			下限温度 (℃)	上限温度 (℃)
29	25/75	34	-73	90以上
30	50/50	60	-43	"

【0286】

【実施例32～34】参考反応例7で得られたオイル
〔S7〕と、参考反応例3で得られたオイル〔S3〕を
種々の重量比で混合したオイルについて、HFC-13

4aとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果を、
40℃における動粘度とともに表12に示す。

【0287】

【表12】

実施例	[S5]/[S2] 重量比	動粘度 (cst)40℃	HFC-134aとの 相溶性温度範囲	
			下限温度 (℃)	上限温度 (℃)
31	20/80	20	-78以下	90以上
32	50/50	43	"	"
33	60/40	55	"	"
34	70/30	83	"	"

【0288】

【実施例35】参考反応例11で得られたオイル〔S1〕と、参考反応例3で得られたオイル〔S3〕を重量比〔S7〕／〔S3〕＝30／70で混合したオイルについて、HFC-134aとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果、相溶温度範囲の下限は-78℃以下であり、上限は90℃以上であることが分かった。また、この混合オイルの40℃における動粘度は21cstであった。

【0289】

【実施例36】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕と、ポリプロピレングリコール（数平均分子量Mn＝1000）を重量比〔S2〕／ポリプロピレングリコール＝50／50で混合したオイルについて、HFC-134aとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果、相溶温度範囲の下限は-70℃であり、上限は85℃であることが分かった。

【0290】また、この混合オイルの40℃における動粘度は77cstを示した。ポリプロピレングリコールとHFC-134aとの相溶温度範囲は下限が-78℃以下、上限は62℃である。オイル〔S2〕との混合によりポリプロピレングリコールの相溶性（上限温度）が改良されたことは明らかである。

【0291】

【実施例37】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕と、エステル系オイル（日本油脂社製ユニスター登録商標H407R）を重量比〔S2〕／エステル系オイル＝50／50で混合したオイルについて、HFC-13

4aとの相溶性を実施例1と同様にして調べた結果、相溶温度範囲の下限は-28℃であり、上限は90℃以上であることが分かった。また、40℃における動粘度は28.7cstを示した。

【0292】ユニスター H407Rは、ペンタエリスリトールと炭素数7の合成脂肪酸の反応により得られるフルエステルで40℃における動粘度は21.9cstを示す。また、ユニスター H407RのHFC-134aとの相溶温度範囲は下限が-1℃、上限は85℃である。以上の結果から、オイル〔S2〕との混合によりユニスター H407Rの相溶性（下限温度）が改良されたことは明らかである。

【0293】

【実施例38～43】

<耐熱性評価（シールドチューブテスト）> ガラスチューブに精製したオイル〔S1〕0.6ml、HFC-134aおよび鉄、銅、アルミニウムの試験片を加えて封管した冷媒組成物を175℃で10日間加熱した後に、冷媒組成物の色相の変化及び金属片の表面を観察した結果、冷媒組成物の色相、金属表面状態ともに変化は見られなかった。また、オイル〔S2〕の粘度と赤外線吸収スペクトルも全く変化していなかった。

【0294】また、本発明の各種の化合物の耐熱性を上記と同様の方法でシールドチューブテストにより評価した結果を表13に示す。この結果より、本発明の化合物は充分な耐熱性を示すことが判明した。

【0295】

【表13】

<シールドチューブテスト>

実施例	潤滑油	色相	粘度	I R	金属表面
3 8	[S1]	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
3 9	[S2]	"	"	"	"
4 0	[S3]	"	"	"	"
4 1	[S3-C]	"	"	"	"
4 2	[S4]	"	"	"	"
4 3	[S5]	"	"	"	"

【0296】

【実施例44、45】

<潤滑特性試験>（ファレックス試験）ファレックス試験機を用いて、試験開始時の油温20℃の条件で、負荷を300ポンドかけた状態で3分間運転した後、100ポンド単位で負荷荷重を増加させ、焼付けに至るまで各負荷荷重で1分間ずつ運転する。かかる方法で、焼付け荷重を測定した。

【0297】また、磨耗量は以下の方法で測定した。焼付け荷重の測定と同様に、先ず、測定するオイルに冷媒ガス（HRC-134a）を吹き込み量約10l/hrで約15分間吹き込む。更に、冷媒ガス吹き込み下、試験開始時の油温20℃の条件で、負荷を250ポンドかけた状態で5分間運転した後、負荷を400ポンドに増加させ、400ポンドを維持するようにギヤーで加圧調整しながら30分間運転する。100ポンドに加圧を下げ、再び400ポンドに加圧した時のギヤーの歯数と初期設定時の歯数の差を、磨耗量の尺度とした。

20 【0298】<曾田式四球試験>曾田式四球試験機を用いて、試験開始時の油温20℃の条件で200rpmで、負荷油圧を毎分49.0kPa（0.5kgf/cm²）の割合で焼付けを起こすまで上昇させ、合格限界（油圧）を求めた。

<曾田式振子試験>曾田式振子試験機を用いて、試験開始時の油温20℃の条件で測定した。

【0299】以上の方法で、本発明に用いられる各種オイルの焼付け荷重、磨耗量、摩擦係数を測定した結果を比較例9～12の結果とともに表14に示す。

【0300】

【比較例9～12】市販の鉱油、ポリオキシアリキレングレコール、エステル系オイル及びタービン油の焼付け荷重、磨耗量、摩擦係数を実施例44、45と同様な方法で測定した結果を表14に示す。

【0301】

【表14】

		潤滑油	動粘度 cst (40 °C)	ファレックス試験		曾田式四球試験 焼付荷重 (kg/cm ²)	曾田式 振子試験 摩擦係数
				焼付荷重 (lbs)	磨耗量 (teeth)		
実施例	46	[S1]	5.7	1500以上	9 ±5	17.8	0.13
	47	[S2]	2.6	1500以上	6 ±5	9.0	0.13
比較例	9	SUNISO 3GS #1	3.0	400	21 ±4	5.0	0.15
	10	[S2-5] (Mn=1000)	7.3	700	24 ±4	7.5	0.15
	11	エスケー H334R #2	2.0	—	—	5.0	0.14
	12	テラスオイル 32 #3	3.2	—	—	4.5	0.15

【0302】*1：日本サン石油社製：ナフテン系鉱油

*2：日本油脂社製：エステル系オイル（トリメチロールプロパンと炭素数12〜14のヤン系脂肪酸の反応で得られるフルエステル）

*3：昭和シェル石油社製：タービン油（添加剤入）

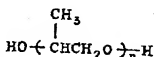
*4：冷媒ガス CFC-12吹き込み下で測定

*5：冷媒ガス HFC-134a吹き込み下で測定

*6：[S2-5]

【0303】

【化81】



【0304】表14より本発明の各種オイルは、CFC-12用の潤滑油である鉱油（日本サン石油社製 登録商標 SUNISO 3GS）、HFC-134a用冷凍機油の候補オイルとして挙げられているポリオキシアルキレングリコールやエステル系オイル、更には、各種添加剤入りの高性能潤滑オイル（昭和シェル石油社製テラスオイル 32）と比較して、極圧性、耐磨耗性、摩擦係数いずれも優れている事が分かる。

【0305】よって、本発明の各種オイルは、冷凍機油としてのみならず一般の潤滑油としても有用である。また、表14の結果は、塩素原子を含有する一般式【1】の化合物が特に優れた潤滑性を有していることを示している。

【0306】

【実施例46〜53、比較例13〜15】

<吸水量>40℃、相対湿度80%の恒温恒湿槽中で本発明に用いられる各種のオイルおよびポリプロピレングリコールを静置した際の平衡吸水量を測定した結果を、特開平3-179091号公報に記載されているエステル系オイルの25℃、相対湿度80%の条件下24hr放置後の吸水量と合わせて、表13に示す。

【0307】表13より本発明のオイルは従来のHFC-134aの冷凍機油候補オイルであるポリオキシアルキレングリコールやエステル系オイルに比較し、吸水性が低く冷凍機用潤滑油として適していることが分かる。

【0308】

【実施例54】

<高純度含フッ素芳香族化合物の製造方法>反応容器（500mlマイクロポンベ）にビスフェノールA 60g、水酸化カリウム5.65g、ジメチルスルホキシド120ml及び水を44ml入れ、溶解させた。系内を脱気後、不活性ガスN₂で常圧にもどした。反応容器をオイルバスで60℃に加温し、クロロトリフルオロエチレンを導入し反応を開始した。系内圧（ゲージ圧）が2〜3kg/cm²に保たれるようにクロロトリフルオロエチレンを供給し、約5時間反応させた。

【0309】反応終了時、目的生成物であるオイルを主成分とするオイル層と、ジメチルスルホキシド、水及び水酸化カリウムを主成分とする触媒層に二層分離した。オイル層を蒸留水で充分洗浄し、0.02mmHg 180℃の条件下で蒸留すると、目的生成物【S1】が100g得られた。一方、触媒層よりジメチルスルホキシド、水を溜まし蒸留水で充分洗浄後蒸留すると、目的生成物【S1】が20g得られた。目的生成物の全収量は12

0 g となった（収率 99 %）。

【0310】本法により得られたオイルをガスクロマトグラフィーで分析した結果、目的生成物の純度は 99.5 % であった。

【0311】

【実施例 55～57】水の添加量、触媒の種類、反応溶媒の種類を変え、実施例 54 と同様な方法でビスフェノール A とクロロトリフルオロエチレンの反応について検討した。それらの結果を比較例 16 の結果と合わせて表 15 に示す。

【0312】

【表 15】

	潤滑油	平衡吸着量
実施例 46	[S1]	500
実施例 47	[S2]	500
実施例 48	[S3]	300
実施例 49	[S3-C]	300
実施例 50	[S4]	140
実施例 51	[S5]	380
実施例 52	[S7]	190
実施例 53	[S11]	130
比較例 13	[S2-6] (Mn=1000)	37000
比較例 14	[S2-6] (Mn=2000)	40000
比較例 15	エチレン系オイル #1	1600

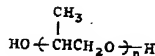
【0313】

*1 特開平 3-179091 号公報記載

*2 [S2-6]

【0314】

【化 82】



10

【0315】

【実施例 58】クロロトリフルオロエチレンの代わりにテトラフルオロエチレンを用い、水の添加量を 4 ml から 5 ml に変えた以外は、実施例 54 と全く同様な方法により反応を行った結果、目的生成物 [S2] を 98 g 得た。本法により得られたオイルをガスクロマトグラフィーで分析した結果、目的生成物の純度は 99.9 % であった。

【0316】

【比較例 16】参考反応例 1 の結果をガスクロマトグラフィー分析結果と合わせて表 16 に示す。

【0317】

【表 16】

	フェノール類	含フッ素オレフィン	反応溶媒	触媒	水の添加量 #1 (モル比水/触媒)	粗収率 (%)	純度 (%)
実施例54	ビスフェノール A	クロロトリフルオロエチレン	ジメチルホルムアミド	KOH	25	99	99.5
実施例55	ビスフェノール A	クロロトリフルオロエチレン	ジメチルホルムアミド	KOH	7	99	99.0
実施例56	ビスフェノール A	クロロトリフルオロエチレン	ジメチルホルムアミド	NaOH	25	99	99.5
実施例57	ビスフェノール A	クロロトリフルオロエチレン	ジメチルホルムアミド	NaOH	1	99	95.2
比較例16	ビスフェノール A	クロロトリフルオロエチレン	ジメチルホルムアミド	KOH	0	94	91.5

【0318】*1) 塩基触媒としてKOH、NaOHを用いた場合、フェノール酸との反応により生成する水は、水の添加量として扱い、加算してある。

表14により水の添加により目的生成物の純度が改良される事が分かる。

【0319】

【実施例59】

<電気特性> 参考反応例1で得られたオイル【S1】は体積固有抵抗率がJIS C2101（電気絶縁油試験）に準拠した方法で測定した。20℃におけるオイル【S1】の体積固有抵抗率は $3.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ を示した。

【0320】

【実施例60】 実施例59と同様な方法により測定した結果、参考反応例2で得られたオイル【S2】の20℃における体積固有抵抗率は $5.7 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ を示した。

【0321】

【実施例61】 実施例59と同様な方法により測定した結果、参考反応例4で得られたオイル【S4】の20℃における体積固有抵抗率は $4.0 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ を示した。

【0322】

【実施例62】 実施例59と同様な方法により測定した結果、参考反応例5で得られたオイル【S5】の20℃における体積固有抵抗率は $2.9 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ を示した。

【0323】

【実施例63】 実施例59と同様な方法により測定した結果、参考反応例11で得られたオイル【S11】の20℃における体積固有抵抗率は $1.4 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ を示した。

【0324】

【実施例64】

<高純度含フッ素芳香族化合物の精製方法> 150℃で3時間真空乾燥した活性炭（東洋カルゴン社製 カルゴン CPG）100gをR-113 400gに分散させた懸濁液に実施例54で得られたオイル【S1】200gを入れ、室温で一夜攪拌した。活性炭を濾過後、R-113を溜去し、オイルを単蒸留して無色透明オイルを140g得た。

【0325】 本精製法により得られたオイルをガスクロマトグラフィーで分析した結果、純度は99.5%から99.88%に向上していた。また、実施例59と同様な方法で精製前後のオイルの20℃における体積固有抵抗率を測定した結果、精製前 $1.0 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ であった体積固有抵抗率が精製処理をすることにより、 $2.2 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ まで大きく向上していることが分かった。

【0326】 更に、精製したオイルについては、JIS C2101に準拠した方法で、絶縁破壊電圧についても測定し、50kV/2.5cm以上と言う高い値を示した。以上の結果を比較例17〜20の結果とともに表17に示す。

【0327】

【実施例65】 実施例58で得られたオイル【S2】120gをR-113 120gに溶かし、その溶液を400℃で3時間乾燥したシリカゲル（和光純薬社製 ワコーゲル C-200）500gを充填剤としたカラムで処理した。処理後の溶液より、R-113を溜去し、オイルを単蒸留して無色透明オイルを108g得た。

【0328】 本精製法により得られたオイルをガスクロマトグラフィーで分析した結果、純度は99.9%から99.97%に向上していた。また、実施例59、64と同様な方法により、体積固有抵抗率、絶縁破壊電圧を測定した。それらの結果を比較例17〜20の結果とと

50

もに表17に示す。

【0329】

【比較例17～20】ポリプロピレングリコール、パーフルオロポリエーテル、鉱油の体積固有抵抗率と絶縁破壊電圧を実施例59、64と全く同様にして測定した結

果を特開平3-128991号公報記載のエステル系オイルの体積固有抵抗率と合わせて表17に示す。

【0330】

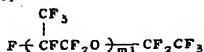
【表17】

	潤滑油	体積固有抵抗率 (Ωcm)	絶縁破壊電圧 (KV/2.5cm)
実施例64	[S1]	2.2×10^{13} (1.0×10^{11}) ± 4	50以上
実施例65	[S2]	2.2×10^{13} (1.7×10^{10}) ± 4	50以上
比較例17	[S2-5] Mn=1000	4.9×10^9	47
比較例18	Krytox 143 AY*1	3.7×10^{12}	41
比較例19	SUNISO 3GS *2	2.4×10^{14}	38
比較例20	エステル系油 *3	$1.9 \times 10^{12} \sim 5.9 \times 10^{13}$	—

【0331】*1 Du Pont社製 [S2-6]

【0332】

【化83】



【0333】*2 日本サン石油社製 ナフテン系鉱油

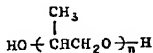
*3 特開平3-128991号公報記載のエステル系オイル

*4 精製前の体積固有抵抗率

*5 [S2-5]

【0334】

【化84】



【0335】本発明で得られたオイルはHFC-134

a用の冷凍機油の候補オイルとして挙げられているポリ

プロピレングリコールと比較して、体積固有抵抗率、絶縁破壊電圧いずれも十分に高く、良好である。また、特開平3-128991号公報記載のエステル系オイルの体積固有抵抗率と比較するとほぼ同等である。又、Krytox 143AYおよびSUNISO 3GS（これらはいずれもフッ化アルカンとの相溶性は不十分で、フッ化アルカンを冷媒とした冷凍機の潤滑油としては使用できないが、電気特性が最も優れたオイルと考えられる）と比べた場合、[S1] [S2]はKrytox 143AYとSUNISO 3GSの中間の体積固有抵抗を示し、絶縁破壊電圧はKrytox 143AY及びSUNISO 3GSのいずれよりも優れている。

【0336】

【実施例66～70】実施例54で得られたオイル[S1]、実施例59で得られたオイル[S2]の精製処理を種々の吸着剤を用いて、実施例61と同様な方法により行った。それらの結果を表18に示す。

【0337】

【表18】

	潤滑油	吸着剤	体積固有抵抗率(Ωcm)	
			精製前	精製後
実施例66	〔S1〕	ゼオライト MSD-2 *1	1.0X10 ¹¹	4.3X10 ¹²
実施例67	〔S1〕	シリカゲル-36 *2	1.0X10 ¹¹	4.3X10 ¹²
実施例68	〔S2〕	活性炭7M200 *3	1.7X10 ¹⁰	1.0X10 ¹²
実施例69	〔S2〕	シリカゲル-36 4A *4	1.7X10 ¹⁰	7.7X10 ¹²
実施例70	〔S2〕	シリカゲル-36 13X *4	1.7X10 ¹⁰	8.8X10 ¹²

【0338】

*1:水沢化学(株)製 シリカアルミナ

*2:日本活性白土(株)製 活性白土

*3:ナカライ化学(株)製 アルミナ

*4:和光純薬(株)製 ゼオライト

表17、18より、吸着剤として活性炭、シリカゲル、

活性アルミナ、シリカアルミナ、活性白土、ゼオライ 30

トがオイルの電気特性改良に効果的なことが分かる。

【0339】

【実施例71～75】参考反応例2で得られたオイル

〔S2〕とHFC-134aの相溶性について、オイルとHFC-134aの混合比を変化させ、実施例1と全く同様な方法で相溶性試験を実施した。その結果を表19に示す。

【0340】

【表19】

	混合比(重量%) 〔S2〕/〔S2〕+HFC-134a	相溶性の温度範囲 (℃)	
		下限温度	上限温度
実施例71	5	-78以下	90以上
実施例72	10	-78以下	90以上
実施例73	30	-78以下	90以上
実施例74	50	-78以下	90以上
実施例75	80	-78以下	90以上

【0341】表19より、本発明のオイル〔S2〕はH 50 F C-134aと広い温度範囲で自由に相溶すること

が分かる。

【0342】

【実施例76】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕とポリプロピレングリコール（数平均分子量 $M_n=1000$ ）は混合比（〔S2〕／ポリプロピレングリコール重量比）＝50／50で完全に相溶した。また、この混合オイルの40℃における動粘度は77.7cstであった。

【0343】

【実施例77】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕とエステル系オイル（日本油脂社製ユニスター H407R）は混合比（〔S2〕／エステル系オイル重量比）＝50／50で完全に相溶した。この混合オイルの40℃における動粘度は28.7cstを示した。

【0344】

【実施例78】参考反応例1で得られたオイル〔S1〕と鉱油（日本サン石油社製ナフテン系鉱油 SUNISO 3GS）は混合比（〔S1〕／鉱油重量比）＝50／50で完全に相溶した。この混合オイルの40℃における動粘度は34.5cstを示した。

【0345】

【実施例79】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕とHFC-125（CF₃CH₂CF₃）の相溶性について、実施例1と全く同様な方法で調べた結果、相溶温度範囲の下限は－78℃以下であり、上限は90℃以上であることが分かった。

【0346】

【実施例80】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕とHFC-227ea（CF₃CH₂CF₃）の相溶性について、実施例1と全く同様な方法で調べた結果、相溶温度範囲の下限は－78℃以下であり、上限は90℃以上であることが分かった。

【0347】

【実施例81】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕とHFC-32（CH₂F₂）の相溶性について、実施例1と全く同様な方法で調べた結果、相溶温度範囲の下限は－78℃以下であり、上限は90℃以上であることが分かった。

【0348】

【実施例82】参考反応例2で得られたオイル〔S2〕とパーフルオロプロパンの相溶性について、実施例1と全く同様な方法で調べた結果、相溶温度範囲の下限は－78℃以下であり、上限は90℃以上であることが分かった。

【0349】

【実施例83】参考反応例1で得られたオイル〔S1〕とHFC-32の相溶性について、実施例1と全く同様な方法で調べた結果、相溶温度範囲の下限は－56℃であり、上限は90℃以上であることが分かった。

【0350】

【比較例21】参考反応例25で得られたオイル〔S2〕とHFC-134aの相溶性について、実施例1と全く同様な方法で調べた結果、－78℃から90℃までの温度範囲で全く相溶しないことが分かった。Fomblin Y-06とHFC-32の相溶性について、実施例1と全く同様な方法で調べた結果、20℃以下では全く相溶しないことが分かった。

【0351】以上、本発明の含フッ素芳香族系化合物は、冷媒として使用可能な各種の低級フッ化アルカンと良好な相溶性を示すことが分かる。

【0352】

【実施例84～85】

<潤滑特性試験（ファレックス試験）>実施例44～45よりも過酷な以下に示す条件でオイル〔S1〕、〔S2〕の摩耗量を測定した。まず、測定するオイルに冷媒ガス（HFC-134a）を吹き込み量約10L/h・rで約15分吹き込む。さらに冷媒ガス吹き込み下試験開始時の油温25℃の条件で、負荷を200ポンドかけた状態で5分間運転した後、負荷を500ポンドに増加させ、500ポンドを維持しながら2時間運転した。試験前後のテストピースの重量変化を測定し、摩耗量とした。その結果を比較例23とともに表20に示す。

【0353】

【実施例86】基油として〔S1〕を用い、耐荷重添加剤として、トリクレジルホスフェートを0.5重量%配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表20に示す。表20から明らかなように、トリクレジルホスフェートを配合することが効果的なことがわかる。

【0354】

【実施例87～91】耐荷重添加剤としてトリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジフェニルジスルフィドをオイル〔S2〕に対し0.5重量%あるいは2重量%配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表20に示す。

【0355】表20より、トリクレジルホスフェートやトリフェニルホスフェート、トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェートのリン系を添加した場合、磨耗量がかなり少なくなっている。リン酸エステルが耐荷重添加剤としては効果的な事が分かる。硫黄系のジフェニルジスルフィドの場合も添加効果が認められる。

【0356】

【実施例92～93】耐荷重添加剤として、油性剤として分類されているものを用いて測定を行った。すなわち、オイル〔S2〕に対し、0.1重量%のオレイン酸を配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。また、オイル〔S2〕に対し、2重量%のオレイルアルコールを配合し実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。

【0357】これらの結果を表20に示したが、このような油性剤が耐荷重添加剤として効果的な事が分かる。

【0358】

【実施例94】耐荷重添加剤としてフッ素原子を有するものを用いて測定を行った。すなわち、オイル【S2】に対して2重量%の3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-トリデカフルオロオクタノールを配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表20に示す。

【0359】表20より明らかなように、このような含フッ素化合物が耐荷重添加剤として効果的な事が分かる。

【0360】

【実施例95】耐荷重添加剤として有機金属系のものを用いて測定を行った。すなわち、オイル【S2】に対して2重量%のモリブデン系添加剤、MOLYVAN L (米国Vanderbilt社製)を配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表20に示す。

【0361】表20より明らかなように、このような有機金属系添加剤が耐荷重添加剤として効果的な事が分かる。

【0362】

【比較例23】市販の鉱油（日本サン石油社製SUNISO 3GS）の磨耗量を実施例84と同様な方法で測定した結果を表20に示す。

【0363】

【実施例96～99】耐荷重添加剤としては、異なる種類のものを組み合わせて用いると、混合による特別な効果が発現する場合がある。すなわち、オイル【S2】に対し、リン系添加剤と塩素系添加剤を組み合わせて配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表21に示す。

【0364】表21より明らかなように、リン系添加剤と塩素系添加剤を組み合わせて配合することが効果的な事が分かる。

【0365】

【実施例100～102】耐荷重添加剤としてリン系添加剤を用い、これに塩素系添加剤の代わりとして分子内に塩素原子を有するオイル【S1】を組み合わせて配合しても効果的である。実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表21に示す。

【0366】

【実施例103～105】耐荷重添加剤としてオイル

【S2】に対し、リン系添加剤と油性剤を組み合わせて配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表22に示す。表22より明らかなように、リン系添加剤と油性剤を組み合わせて配合することが効果的な事が分かる。

【0367】

【実施例106】耐荷重添加剤としてオイル【S2】に対し、リン系添加剤とフッ素系添加剤を組み合わせて配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表22に示す。表22より明らかなように、リン系添加剤とフッ素系添加剤を組み合わせて配合することが効果的な事が分かる。

【0368】

【実施例107】耐荷重添加剤としてオイル【S2】に対し、リン系添加剤とイオウ系添加剤を組み合わせて配合し、実施例84と同様な方法により磨耗量を測定した。その結果を表22に示す。表22より明らかなように、リン系添加剤とイオウ系添加剤を組み合わせて配合することが効果的な事が分かる。

【0369】

【実施例108】

<耐熱性評価（シールドチューブテスト）>実施例38～43よりも過酷な条件、即ち、水を冷凍機油組成物に対し1重量%添加し、200℃で10日間加熱の条件、それ以外については実施例38～43と同様な方法により、オイル【S2】の耐熱性評価を実施した。

【0370】

【実施例109～117】腐食防止剤としてトリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリフェニルホスファイト、ナフテン酸亜鉛、グリシジルノブチルエーテル、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノラウレート、N-フェニル- α -ナフチルアミン、ベンゾトリアゾールをオイル【S2】に対し1重量%配合し、実施例88と同様な方法により耐熱性評価を実施した。その結果を表23に示す。

【0371】表23より各種腐食防止剤の添加により、金属表面の耐熱性が改良されている事が分かる。中でも、トリフェニルホスフェート、トリフェニルホスファイト、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノラウレート、N-フェニル- α -ナフチルアミン、ベンゾトリアゾールの添加は効果的である。

【0372】

【表20】

実施例／ 比較例	試料油		摩耗量 (mg)
	基油	耐荷重添加剤	
実施例 84	[S1] *1	無し	39.3mg
実施例 85	[S2] *2	無し	12.0mg
実施例 86	[S1]	トリクレブ 14スウェート (0.5wt%)	5.1mg
実施例 87	[S2]	トリクレブ 14スウェート (2.0wt%)	7.1mg
実施例 88	[S2]	トリクレブ 14スウェート (0.5wt%)	5.0mg
実施例 89	[S2]	トリフェニル 14スウェート (2.0wt%)	7.3mg
実施例 90	[S2]	トリス(2-エチルヘキシル)スウェート (2.0wt%)	5.5mg
実施例 91	[S2]	ジフェニル スルフィド (2.0wt%)	9.8mg
実施例 92	[S2]	オレイン酸 (0.1wt%)	1.7mg
実施例 93	[S2]	オレイン酸 (2.0wt%)	1.2mg
実施例 94	[S2]	3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8- トリス(オクタデシル) (2.0wt%)	6.3mg
実施例 95	[S2]	MOLYVAN L ** (2.0wt%)	2.5mg
比較例 23**	鉱油**、4	無し	焼付発生

*1 動粘度 (at 40°C) 57 cSt

*2 動粘度 (at 40°C) 26 cSt

*3 動粘度 (at 40°C) 30 cSt

*4 日本サン石油社製 (ナフテン系鉱油)

*5 冷媒ガスCFC-12吹き込み下で測定

*6 米国Vanderbilt社製

【0373】

【表21】

実施例/ 比較例	試料油		摩耗量 (mg)
	基油	耐荷重添加剤	
実施例 96	[S2]	トリクレブエステル (1.0wt%) +CTFEイソグマ ^{*1} (1.0wt%)	3.6mg
実施例 97	[S2]	トリクレブエステル (1.0wt%) +塩化パラフィン ^{*2} (1.0wt%)	3.9mg
実施例 98	[S2]	トリフェニルエステル (1.0wt%) +CTFEイソグマ ^{*1} (1.0wt%)	2.1mg
実施例 99	[S2]	トリシリンエステル (1.0wt%) +CTFEイソグマ ^{*1} (1.0wt%)	3.3mg
実施例 100	[S2]	トリクレブエステル (1.0wt%) +オイル [S1] (1.0wt%)	3.2mg
実施例 101	[S2]	トリクレブエステル (1.0wt%) +オイル [S1] (0.5wt%)	1.7mg
実施例 102	[S2]	トリフェニルエステル (1.0wt%) +オイル [S1] (1.0wt%)	3.9mg

*1 ダイキン工業(株)製 ダイフロイル#10

*2 塩素含有量60%

実施例／ 比較例	試料油		摩耗量 (mg)
	基油	耐荷重添加剤	
実施例 103	[S2]	オレイン酸 (0.1wt%) +トリブチルホスフェート (0.5wt%)	0.1mg
実施例 104	[S2]	オレイン酸 (0.1wt%) +トリブチルホスフェート (0.5wt%)	0.6mg
実施例 105	[S2]	グリセロトリオレイン酸エステル (0.1wt%) +トリブチルホスフェート (0.5wt%)	3.5mg
実施例 106	[S2]	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- トデカフルオロオクタノール (0.1wt%) +トリブチルホスフェート (1.0wt%)	2.7mg
実施例 107	[S2]	トリブチルホスフェート (1.0wt%) +ベンゾフェノン (1.0wt%)	4.0mg

[0375]

[表23]

潤滑剤	腐食防止剤	冷媒組成物 色相	オイル 粘度	IR	銅	金属表面	
						Al	Cu
実施例108 [S2]	無し	変化無し	変化無し	変化無し	少し着色	変化無し	着色
実施例109 [S2]	H ₁₂ 3456789-1	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例110 [S2]	H ₁₂ 3456789-2	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	少し着色
実施例111 [S2]	H ₁₂ 3456789-3	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	少し着色
実施例112 [S2]	7777777777	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例113 [S2]	7777777777	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例114 [S2]	7777777777	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例115 [S2]	7777777777	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例116 [S2]	7777777777	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色
実施例117 [S2]	7777777777	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し	着色

【0376】

【発明の効果】本発明に従って、フッ素含有基と芳香族基を必須構成要素とする化合物と耐荷重添加剤、腐食防止剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有することを特徴とする冷凍機油組成物をフッ化アルカンよりなる冷媒を使用した冷凍システム用潤滑油として用いると、低温領域から高温領域までの幅広い温度範囲で当該

冷媒と良好な相溶性を示し、且つ、安定して使用できる。

【0377】また、この冷凍機油組成物は、耐熱性、潤滑特性、低温吸湿性、電気絶縁性等の物性が優れたものであり、優れた冷凍システム用潤滑油となりうるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C10N 30:12
40:30

識別記号

庁内整理番号

F1

技術表示箇所

